



UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS

LEONIDAS DE HOLANDA FARIAS FILHO

**INVESTIGAÇÃO DE AGROTÓXICOS CARBAMATOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS
BRUTA E TRATADA DO RIO BRANCO EM RORAIMA**

Boa Vista, RR
2013

LEONIDAS DE HOLANDA FARIAS FILHO

**INVESTIGAÇÃO DE AGROTÓXICOS CARBAMATOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS
BRUTA E TRATADA DO RIO BRANCO EM RORAIMA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Recursos Naturais do Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais da Universidade Federal de Roraima - UFRR.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eduardo Bezerra da Silva
Co-orientador: Prof. Dr. Marcos José Salgado Vital

Boa Vista, RR
2013

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Roraima

F224i Farias Filho, Leonidas de Holanda.

Investigação de agrotóxicos carbamatos em águas superficiais bruta e tratada no Rio Branco em Roraima / Leonidas de Holanda Farias Filho -- Boa Vista, 2013.

77 f : il.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eduardo Bezerra da Silva.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Roraima, Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais.

1 – Agrotóxicos. 2 – Rio Branco. 3 – Roraima. I – Título. II. – Silva, Henrique Eduardo Bezerra da (orientador).

CDU- 632.95.024 (811.4)

LEONIDAS DE HOLANDA FARIAS FILHO

Investigação de agrotóxicos carbamatos em águas superficiais bruta e tratada do rio Branco em Roraima

Dissertação apresentada como pré-requisito para conclusão do Curso de Mestrado em Recursos Naturais da Universidade Federal de Roraima, defendida em 29 de agosto de 2013 e avaliada pela seguinte Banca Examinadora:

Henrique Eduardo Bezerra da Silva

Prof. Dr. Henrique Eduardo Bezerra da Silva
Orientador – PRONAT

Karime Rita de Souza Bentes

Profa. Dra. Karime Rita de Souza Bentes
Membro – Universidade Federal da Amazônia

Cléria M. de Moraes

Profa. Dra. Cléria Mendonça de Moraes
Membro – Universidade Estadual de Roraima

Ofélia de Lira Carneiro Silva

Profa. Dra. Ofélia de Lira Carneiro Silva
Membro – Universidade Federal de Roraima

À Minha amada esposa Brendha Hills, que mostrou-se um pilar em todas as horas,
A Maria Luiza, a nova inspiração de minha vida,
A minha tia-mãe Elizabeth que me direcionou aos estudos,
Aos meus pais: Maria Auxiliadora e Leonidas,
Aos meus Irmãos: Leonildo, Leomar, Leandro e Antônio Julho (Bica).

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo.

Ao PRONAT por toda estrutura e organização necessárias para a formação acadêmica durante os 24 meses que lá passei.

Ao Professor Doutor Henrique Eduardo Bezerra da Silva pela imensa sabedoria, humildade e comprometimento com a pesquisa e compartilhamento de conhecimentos.

Aos meus amigos e parceiros de coleta, aula e laboratório, Alex Araujo, Janes, Viviane e Oliveira, que tanto ajudaram e incentivaram no desenvolvimento de minhas pesquisas.

Aos amigos que conheci compartilhando os momentos de sabedoria dos professores durante as aulas no PRONAT, Leandro, Elisangela, Debora, Willamar, Ana, Jean, Adriana, Edmar, Lorane.

Aos amigos que incentivaram e mantiveram sempre seu apoio Estrela, Evaldo, Adelelmo, José Vieira, Junior, Fabricio, Vinicius, Erikinho, Nelson, Edson.

RESUMO

Os agrotóxicos vêm sendo amplamente utilizados no combate a inúmeros grupos de insetos, vegetais, fungos e demais seres vivos que diminuem o rendimento agrícola em cultivos variados, também podem ser manipulados contra vetores de enfermidades para seres humanos e outros animais. Em muitos casos, o seu uso indiscriminado, causa problemas ambientais aparentemente imperceptíveis, mas de grande magnitude na biota impactada. Sendo alguns grupos de agrotóxicos, utilizados em pequenas doses, causam a morte e podem acumular-se nos tecidos animais e vegetais, sua decomposição pode ser muito lenta possibilitando alcançarem regiões distantes de onde foram utilizados. São transportados pelas águas subterrâneas e superficiais, e em algumas ocasiões, dispersados pelos ventos atmosféricos. Sua detecção e quantificação se dá por técnicas e equipamentos de elevada sensibilidade, pois sua distribuição no meio ambiente, na maioria das vezes, está em pequenas concentrações. Neste trabalho foram coletadas águas superficiais do rio Branco e na Estação de Tratamento da cidade de Boa Vista e em seguida submetido à técnica de extração Líquido-Sólido, SPE- off-line, para pré-concentração dos pesticidas e depois a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE para a sua separação e quantificação. Foram detectados os agrotóxicos carbamatos: aldicarbe sulfona, carbofurano, carbaril, hidroxí carbofurano, metomil e nafitol com suas concentrações sempre acima do recomendado pela Portaria 2.914/11 MS e Resolução CONAMA 357/05. A água tratada distribuída a população apresentou traços de três tipos de carbamatos acima do permitido pela legislação brasileira, Aldicarbe sulfona $9,10 \text{ mg L}^{-1}$, Carbaril $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e metomil 32 mg L^{-1} . Foram feitos testes de recuperação dos analitos carbaril e metomil, na qual apresentaram resultados de 85 e 105 % respectivamente, para o método utilizado, demonstrado que o procedimento é confiável. Os resultados apresentados aumentam a preocupação em torno dos impactos que os agrotóxicos podem causar ao meio ambiente e a saúde das pessoas que utilizam as águas do rio Branco diariamente.

Palavras chave: Agrotóxicos. Carbamatos. Águas superficiais. Rio Branco.

ABSTRACT

Pesticides have been widely used to combat numerous groups of insects, plants, fungi and other living beings that reduce crop yield in various crops, can also be manipulated against disease vectors to humans and other animals. In many cases, their indiscriminate use, causes environmental problems seemingly imperceptible, but of great magnitude in biota impacted. As some groups of pesticides used in small doses, can cause death and accumulate in animal and plant tissues, their decay can be very slow allowing reach distant regions from which they were used. Are transported by groundwater and surface water, and on some occasions, dispersed by atmospheric winds. Its detection and quantification is done by standard techniques and equipment with high sensitivity since its distribution in the environment, in most cases, is in small concentrations. In this work we collected surface water of the Branco river and Treatment Station of the city of Boa Vista and then subjected to extraction technique Liquid - Solid -off - line SPE for pre-concentration of pesticides and then the High Performance Liquid Chromatography efficiency - HPLC for their separation and quantification. Pesticides were detected carbamates aldicarb sulfone, carbofuran, carbaryl, hydroxycarbofuran, methomyl and naphytol always with their concentrations above recommended by Ordinance 2.914/11 MS and CONAMA Resolution 357 / 05. The treated water distributed population showed traces of three types of carbamates above those permitted by Brazilian law, Aldicarb sulfone 9.10 mg L⁻¹, Carbaryl 1.0 mg L⁻¹ and methomyl 32 mg L⁻¹. Tests were made to recover the analytes carbaryl and methomyl, which showed results of 85 and 105 %, respectively, for the method used, demonstrated that the procedure is reliable. The results presented raise concern about the impact that pesticides can cause to the environment and health of people who use the waters of the Branco river daily.

Key words: Pesticides. Carbamates. Surface water. Branco river.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Rotas de aporte de poluentes nos recurso hídricos.....	19
FIGURA 2 - Ácido Carbâmico, Ácido N-metilcarbâmico.....	25
FIGURA 3 - Relação entre os fatores ambientais, propriedades rurais, declividade do terreno e possíveis interações entre agrotóxicos e corpos hídricos...	28
FIGURA 4 - Esquema de tratamento convencional de água superficial.....	38
FIGURA 5 - Etapas envolvidas na SPE: condicionamento do solvente, adição da amostra, remoção dos interferentes e eluição do analito.....	42
FIGURA 6 - Esquema básico de funcionamento de um CLAE.....	44
FIGURA 7 - Mapa com os principais rios de Roraima.....	48
FIGURA 8 - Mapa com os pontos de coleta de amostras de água no rio Branco, em Boa Vista/RR.....	49
FIGURA 9 - Equipamentos utilizados no pré-tratamento das amostras – Laboratório de Grãos da UFRR.....	54
FIGURA 10 - Esquema do pré-tratamento das amostras, procedimento para extração <i>líquido-sólido dos pesticidas em águas superficiais – ELS</i>	54
FIGURA 11 - Cromatógrafo a líquido utilizado nas pesquisas – PRONAT/ UFRR....	55
FIGURA 12 - Análise dos pesticidas em água no sistema de CLAE-UV/vis.....	56
FIGURA 13 - Cromatograma do ponto 6 (inverno), mostrando a alta concentração de metomil.....	60
FIGURA 14 - Identificação dos compostos carbamatos no cromatograma de acordo com seu tempo de retenção em relação a sua absorbância.....	64
FIGURA 15 - Curva de calibração do pesticida Aldicarbe sulfona.....	65
FIGURA 16 - Curva de calibração do pesticida metomil.....	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Classificação dos agrotóxicos quanto ao modo de ação e grupos químicos.....	24
TABELA 2 - Periculosidade ambiental dos produtos agrotóxicos.....	25
TABELA 3 - Valores máximos permitidos – VMP em água potável Portaria 2914/2011.....	30
TABELA 4 - Valores máximos por unidade em rios de água doce Classe 1, 2 e 3 – Resolução Conama 357/05.....	31
TABELA 5 - Classificações da dose letal de agrotóxicos no Brasil.....	37
TABELA 6 - Pontos de coleta e suas coordenadas geográficas no rio Branco	50
TABELA 7 - Concentrações médias em $\mu\text{g L}^{-1}$ de agrotóxicos carbamatos em águas superficiais bruta e tratada do rio Branco em amostras coletadas no período seco e no chuvoso.....	58
TABELA 8 - Frequência dos agrotóxicos carbamatos nos dois períodos de coletas de águas bruta e tratada do rio Branco e suas concentrações máximas detectadas.....	59
TABELA 9 – Pontos de coleta e parâmetros físico-químicos da água do rio Branco.....	62
TABELA 10 - Limite de detecção e de quantificação dos compostos estudados.....	62
TABELA 11 - Médias de recuperação, de agrotóxicos carbamatos, para a análise de água tratada, coletada na estação de tratamento de Boa Vista.....	63

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a.C	Antes de Cristo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ANA	Agência Nacional de Águas
ACN	Acetonitrila
AW	Clima tropical, subtipo com estação seca de inverno
BHC	Benzeno Hexachlorido
°C	Graus Celsius
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CL ₅₀	Concentração Letal para 50% dos indivíduos expostos
CN	Cianeto
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CETESB	Companhia Ambiental de São Paulo
CEE	Comunidade Econômica Europeia
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
DOL ₅₀	Dose Oral Letal para 50% dos indivíduos expostos
DL ₅₀	Dose Letal para 50% dos indivíduos expostos
DINAL	Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos
DOU	Diário Oficial da União
EPA	Environmental Protection Agency
Ex.	Exemplo
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EUA	Estados Unidos da América
ELS	Extração Líquido Sólido
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ETA	Estação de Tratamento de Água
GCEA	Grupo de Coordenação de Estatística Agropecuária
ha	Hectare
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDA	Índice Diário Aceitável
i.a	Ingredientes ativos
ID	Interno diâmetro
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
J	Joule
Kg	Quilograma
Kd	Coefficiente de distribuição
Km	Quilômetro
Km ²	Quilômetro quadrado
L	Litro
LLE	Extração Líquido-Líquido
LD	Limite de detecção

LQ	Limite de quantificação
mm	milímetro
Min.	Minuto
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
mL	Mililitro
mg	Miligrama
NBR	Norma Brasileira
nm	nanômetro
NH ₂	Amônia
OD	Oxigênio dissolvido
ODS	Octadecil-sílica
OMS	Organização Mundial de Saúde
pH	Potencial hidrogeniônico
p.c	Peso corporal
Rt	Tempo de retenção
r ²	Coefficiente de correlação
SNVS	Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária
SFE	Extração com fluido super crítico
SPME	Micro Extração em Fase Sólida
UV/Vis	Ultra violeta / Visível
VMP	Valor máximo permitido
WHO	World Health Organization
μScm ⁻¹	micro Siemens por centímetro
μm	Micrometro
μg	Micrograma
XIV	Século quatorze
XIX	Século dezenove
XX	Século vinte
2, 4 D	2, 4 diclorofenoacético

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	ÁGUA	17
1.1.2	Poluição das águas.....	18
1.2	AGROTÓXICOS	20
1.2.1	Denominações dos agrotóxicos.....	20
1.2.2	Histórico dos agrotóxicos.....	21
1.2.3	Grupos dos agrotóxicos.....	23
1.2.4	Agrotóxicos carbamatos	25
1.2.5	Absorção, biotransformação e excreção.....	25
1.2.6	Ação tóxica.....	26
1.2.7	Agrotóxicos e o meio ambiente	27
1.3	Captação de água.....	37
1.3.1	Tratamento de água.....	38
1.4	EXTRAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO – ELS	39
1.5	CROMATOGRAFIA	43
1.5.1	Cromatograma.....	43
1.5.2	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE (<i>Higth Perfomance Liquid Cromatography – HPLC</i>).....	43
2	OBJETIVOS	46
2.1	Objetivo geral.....	46
2.2	Objetivos específicos	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1	Área de estudo.....	48
3.2	Coleta, Armazenamento e Transportes das amostras.....	49
3.3	Equipamentos e materiais.....	51
3.4	Reagentes e soluções.....	51
3.5	Limpezas das vidrarias.....	52
3.6	Solução padrão.....	52

3.7	Pré-tratamento das amostras, procedimento para extração <i>líquido-sólido</i> dos pesticidas em águas superficiais.....	53
3.8	Análise dos pesticidas no sistema de CLAE-UV/VIS.....	55
3.9	Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	56
3.10	Adição e Recuperação.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5	CONCLUSÕES.....	69
	Sugestões.....	69
	REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

Com o surgimento de comunidades sedentárias, o homem se fixou promovendo a terra o desenvolvimento da agricultura e de diversos tipos de culturas, e assim as sociedades foram consolidadas, tornando-se fortes e mais estáveis. Os benefícios oferecidos pelo meio ambiente garantiram para si e suas futuras gerações, um maior conforto e bem estar, com a exploração e o extrativismo dos diversos recursos naturais renováveis ou não. Nesse contexto, os meios hídricos surgem como um dos mais suscetíveis ao esgotamento, e muitas vezes, como vítimas de ações predatórias que comprometem todo um equilíbrio destinado à proliferação e manutenção de uma variedade de seres vivos (MORACI, 2008). A água é um recurso fundamental para a existência da vida, na forma que nós conhecemos. Foi na água que a vida floresceu, e seria difícil imaginar a existência de qualquer forma de vida na ausência deste recurso vital. Dois terços do planeta Terra estão recobertos de água; um volume de aproximadamente 1,4 bilhão de km³ cobre cerca de 71% da superfície da Terra (GRASSI, 2001).

A agricultura, além de ser um dos principais componentes da economia mundial, é decisiva na melhoria de vida de milhares de pessoas, e é também, responsável pela degradação de boa parte do meio ambiente. Muitos poluentes (agrotóxicos e fertilizantes), provenientes das lavouras, atingem as fontes de águas superficiais e subterrâneas durante o processo de irrigação pelo escoamento superficial e sub-superficial, percolação lateral, erosão, deriva e volatilização, implicando na degradação de sua qualidade e no descontrole dos ecossistemas, causando perda na biodiversidade e contaminação das fontes utilizadas para o consumo humano (SILVA et al., 2009). Além disso, alguns agrotóxicos, além de erradicar as pragas, também eliminariam seus inimigos naturais, ou seja, seus predadores e competidores. Acrescenta-se o fato de que alguns indivíduos são mais resistentes, o que faz com que, na maior parte das vezes, as pragas não sejam completamente dizimadas, restando indivíduos com genótipo mais forte. O cruzamento desses indivíduos, em adição a uma menor competição por alimento, espaço e abrigo, promove aumentos substanciais na população, fazendo com que a praga volte mais resistente e em níveis populacionais maiores do que antes da aplicação química (SOARES; PORTO, 2007).

A expansão das áreas agrícolas gerou uma maior intensidade de uso desses poluentes, e fizeram com que houvesse um aumento na preocupação com seus resíduos no ambiente (SILVA et al., 2009), pois a poluição ambiental associada ao uso de produtos químicos é especialmente difícil de ser avaliada, sendo que os eventos de contaminação obedecem a uma dinâmica espacialmente difusa e temporalmente variável. O resultado é um quadro de contaminação baixo e contínuo, que nem sempre é detectado pelos métodos de *screening* químicos, que registram apenas o instante exato em que foram coletadas as amostras, não acompanhando a variação temporal e espacial da contaminação (ARIAS et al., 2007).

Assim, produtos químicos, desempenham importante função em setores como o de agricultura, como citado acima, indústria, doméstico, têxteis, transporte e saúde. Eles têm contribuído significativamente para a melhoria do padrão de vida em todo o mundo. Contudo sua utilização está associada à contínua liberação de substâncias de ocorrência natural e manufaturada, gases, metais potencialmente tóxicos, compostos orgânicos voláteis e solúveis, sólidos suspensos, corantes, compostos nitrogenados e fosforados no ar, na água e no solo (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Uma forma muito comum de contaminação, por agrotóxicos, ocorre por meio de seus metabólitos que são carregados através de águas naturais e podem chegar aos mananciais de abastecimento de populações, que até algumas décadas atrás, tinham na água, a capacidade de autodepuração dos corpos d'água como um bem infinito. Mas o rápido desenvolvimento industrial e o aumento do número de habitantes e da produtividade agrícola trouxeram como consequência a preocupação com a qualidade e disponibilidade da água para consumo humano, devido à rápida degradação dos corpos d'água (MARQUES; COTRIM; PIRES, 2007). Segundo Corrêa e Salgado (2011), pelos males causados pela utilização em larga escala de agrotóxicos e inseticidas sintéticos, existe a necessidade de desenvolver novas tecnologias a fim de minimizar esta utilização. Além disso, há crescente interesse por produtos orgânicos, livres de agrotóxicos, bem como a conscientização de produtores e consumidores levando-os a atitudes ecologicamente corretas. Todos estes aspectos impulsionam a busca por produtos alternativos que não agridam o ambiente.

Em Roraima, assim como no restante do Brasil, há produção agrícola com utilização de agrotóxicos ao longo do seu principal manancial de abastecimento o rio Branco. Muitas

plantações estão localizadas a montante da captação de água da estação de tratamento da cidade, causando preocupação à população, pois a água tratada pode conter concentrações de pesticidas acima do permitido pela legislação.

Segundo o Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias - GCEA/IBGE, a área de produção de cereais, leguminosas e oleaginosas, plantada em 2013 no Brasil foi de 52.879.842 ha, o arroz, o milho e a soja são os três principais produtos deste grupo, que somados representam 92,5% da estimativa da produção e respondem por 85,6% da área a ser colhida, já o Estado de Roraima alcançou 29.500 ha desse montante (BRASIL, 2013).

Essas informações mostram que as ações de monitoramento são cada vez mais importantes no Brasil e em particular na Região Norte, pois ainda não grande volume de pesquisas relacionadas à detecção de agrotóxicos em águas naturais; e também são poucas as instituições que possuem equipamentos, materiais e pessoas qualificadas para este trabalho. Essa necessidade da condução de pesquisas na área é reforçada pela falta de informações sistematizadas quanto à identificação de contaminantes químicos em ambientes aquáticos e quanto às relações entre esses contaminantes e de efeitos adversos à saúde humana, em estudos toxicológicos e epidemiológicos. Tais lacunas do conhecimento precisam ser preenchidas, em especial, ao se considerar o caráter assumido pela água contaminada por organismos patogênicos em detrimento dos efeitos causados por agentes químicos (NETO; SARCINELLI, 2009).

Assim, esse trabalho visa realizar o estudo de águas superficiais brutas e tratadas, e apresentar as interferências dos agrotóxicos carbamatos lançados no meio ambiente, suas proporções e quantidades expostas à biota em geral e à saúde das pessoas que utilizam águas do rio Branco em Roraima.

O Branco é considerado, de forma geral, como um rio de águas brancas, embora seus tributários possam ser classificados como rios de águas brancas, pretas ou claras, em função da sua localização. Em função do bom estado de preservação de sua bacia e da baixa densidade demográfica, a água é considerada de qualidade ótima a boa. Possui trechos de corredeiras, próximo a Caracará e encachoeirados localizados em seus afluentes, como no rio Cotingo, na porção setentrional da bacia e no rio Mucajaí (EPE, 2010).

O clima da região, segundo a classificação de Köppen, é caracterizado como tropical úmido do tipo A, subtipo AW, descrito como um clima tropical chuvoso. Os índices pluviométricos são crescentes de leste para oeste, variando de 1.500 mm anuais nas áreas em torno da cidade de Boa Vista, capital do Estado, a 2.600 mm no extremo sul do Estado. Existem dois períodos distintos durante o ano, com duração praticamente semelhante: (1) o período úmido, compreendendo os meses de abril a setembro, quando os totais de chuvas resultam em elevados excedentes hídricos; e (2) o período seco, de outubro a março, caracterizando-se por significativo decréscimo de chuvas, o que resulta em grande deficiência hídrica (50 mm). Para a maior parte do Estado, acima da linha do equador, os meses de maior precipitação são de maio, junho e julho, correspondendo a primavera-verão no hemisfério norte, sendo responsável por 55 a 60% do volume total das chuvas. Contudo uma estreita faixa no extremo nordeste, que percorre parte da fronteira com a Guiana, esta sequência é modificada para junho, julho e agosto, no Sul do Estado os picos chuvosos ocorrem entre abril e junho ou março e maio (BARBOSA, 1997; SANDER et al., 2008).

Existem inúmeras lavouras de arroz irrigado próximas as margens dos rios Tacutu e Branco que são mananciais de água para o município de Boa Vista e inúmeras outras as margens do Uraricoera, Mucajaí, Mau e demais rios que fazem parte da bacia hidrográfica do rio Branco.

1.1 ÁGUA

A água é, certamente, a espécie química mais abundante na Terra. É, além disso, uma substância que pode ser encontrada, naturalmente, em todos os três estados físicos: sólido, líquido e gasoso. Sua capacidade em conduzir e estocar o calor (condutividade térmica e capacidade calorífica) também é única. Entre outros aspectos, a água tem um elevado calor de evaporação. Enquanto são necessários 0,239 J (1 caloria) para se elevar a temperatura de 1 g de água de 1 °C, esta mesma massa de água exige cerca de 540 vezes mais energia para se evaporar (GRASSI, 2001). A água doce é um recurso natural finito, cuja qualidade vem diminuindo devido ao aumento da população e à ausência de políticas públicas voltadas para a sua preservação. Estima-se que aproximadamente 3,5 milhões de pessoas morrem anualmente por problemas relacionados com a qualidade da água (GONÇALVES, 2003).

Toda a biota, assim como a maior parte dos ecossistemas terrestres, e os seres humanos, necessitam de água doce para sua sobrevivência. Entretanto, cerca de 97,5% da água de nosso planeta está presente nos oceanos e mares, na forma de água salgada, ou seja, imprópria para o consumo humano. Dos 2,5% restantes, que perfazem o total de água doce existente, 2/3 estão armazenados nas geleiras e calotas polares. Apenas cerca de 0,77% de toda a água está disponível para o nosso consumo, sendo encontrada na forma de rios, lagos, água subterrânea, incluindo ainda a água presente no solo, atmosfera (umidade) e na biota (GRASSI, 2001).

Corpos de água doce em contato direto com a atmosfera compreendem lagos, reservatórios, rios e riachos. Coletivamente, estas águas são chamadas de superficiais. A concentração de sais na água faz com que as águas superficiais sejam divididas em duas grandes categorias. Águas doces se distinguem de águas salinas pelo seu baixo conteúdo de sais, sendo normalmente encontradas em rios e lagos (GRASSI, 2001). Seu ciclo hidrológico mostra que após a precipitação na forma de chuva ou neve, por infiltração no solo, ocorre a renovação das águas subterrâneas, ou lençol freático (recarga dos aquíferos), e essa água pode afluir em determinados pontos, formando as nascentes. A água acumulada pela infiltração é devolvida a atmosfera por efeito de evaporação direta dos sistemas aquáticos, solos e pela transpiração das folhas dos vegetais (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

A legislação vigente (Portaria 2.914/ 2011-MS) define a água potável como: água para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereçam riscos a saúde. Essa mesma legislação preconiza valores máximos permitidos (VMP) para determinadas substâncias químicas, sendo na pesquisa de agrotóxicos organofosforados e carbamatos estabelecido um limite máximo de inibição de 15% ou 20% da enzima acetilcolinesterase proveniente de insetos ou mamíferos, respectivamente (ALMEIDA, 2010; BRASIL, 2011).

1.1.2 Poluição das águas

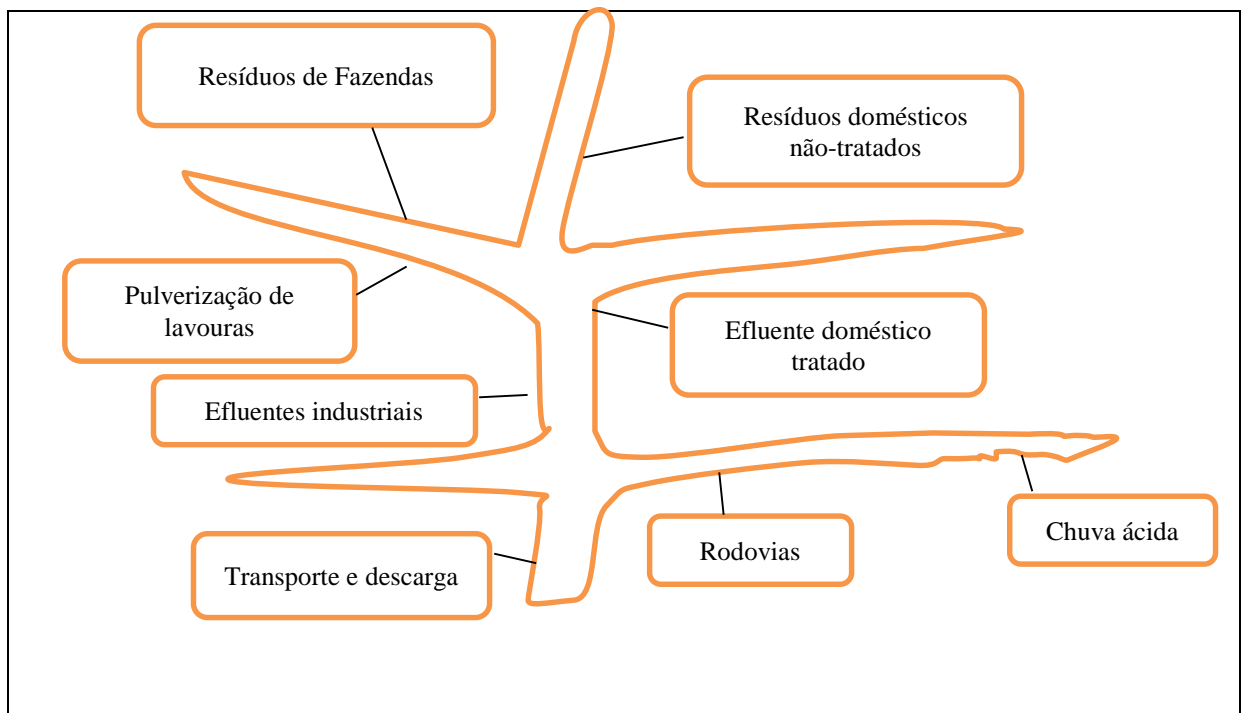
A contaminação de águas naturais por contaminantes é um problema mundial. Para Baird e Cann (2011), há poucas áreas povoadas, que não sofrem de alguma forma de poluição das águas. Várias formas de poluição afetam as nossas reservas de água, podendo estas ser

classificadas em biológica, térmica, sedimentar e química. A contaminação biológica resulta da presença de microrganismos patogênicos, especialmente na água potável. A poluição térmica ocorre frequentemente pelo descarte, nos corpos receptores, de grandes volumes de água aquecida usada no arrefecimento de uma série de processos industriais. Que podem ocasionar efeitos deletérios relacionados ao aumento de gases na água (AZEVEDO, 1999).

A poluição química é causada pela presença de produtos químicos nocivos ou indesejáveis em corpos hídricos. Ela é um pouco diferente e mais sutil que as outras formas de poluição, pois seus efeitos nocivos podem levar muito tempo para serem sentidos. Os contaminantes químicos mais utilizados são: fertilizantes agrícolas, compostos orgânicos sintéticos, petróleo, compostos orgânicos e minerais (AZEVEDO, 1999).

De acordo com Rocha et al. (2009), poluição é a alteração de alguma qualidade ambiental a qual a comunidade exposta é incapaz de neutralizar os efeitos negativos, sendo algum tipo de risco identificado. Ou seja, tudo que causa desequilíbrio ecológico. Normalmente esse desequilíbrio é devido à introdução de um agente contaminante. As principais rotas de poluentes nos recurso hídricos estão expressos na figura 1.

Figura 1 – Rotas de aporte de poluentes nos recurso hídricos.



Fonte: adaptado de Rocha, Rosa e Cardoso (2009).

1.2 AGROTÓXICOS

Segundo a Lei 7.802/89 da Presidência da República do Brasil, os agrotóxicos são os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; podem ser empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989). Para a Agência Ambiental Americana – EPA, um pesticida é qualquer substância ou mistura de substâncias, destinadas a: prevenir, destruir, rejeitar, ou mitigar qualquer praga. Embora muitas vezes tal palavra “pesticida” é utilizada, apenas, para se referir aos inseticidas, ele também se aplica a herbicidas, fungicidas, e várias outras substâncias utilizadas para o controle de pragas. Segundo a lei dos Estados Unidos FIFRA (7 USC 136) e FDCA (21 USC 321), também um pesticida é qualquer substância ou mistura de substâncias, destinadas a utilização como um regulador de planta, desfolhante ou dessecante EPA (2013).

A questão da contaminação das águas e os resíduos dos agrotóxicos nos alimentos é uma importante preocupação. Os metabólitos produzidos a partir da degradação dos agrotóxicos também podem representar um perigo à saúde das pessoas, já que muitos desses metabólitos são muitas vezes, mais tóxicos que os produtos originais (GRUTZMACHER, 2008).

1.2.1 Denominações dos agrotóxicos

Tão extensa quanto a lista de efeitos nocivos dos agrotóxicos à saúde humana é a discussão sobre a nomenclatura correta dessa gama de produtos, a qual, de acordo com os interesses de grupo (ou grupos) envolvido(s), pode dar-lhes conotações muitas vezes opostas ao sentido real (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012; PERES; MOREIRA, 2003).

Os Agrotóxicos são chamados de defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, remédios de planta ou veneno: são inúmeras as denominações relacionadas a essas substâncias

químicas utilizadas no controle de pragas e doenças de plantas (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012; PERES; MOREIRA, 2007). No comparativo dos termos “agrotóxicos” e “defensivos” revela-se a percepção dos efeitos que o uso dessas substâncias causam, sendo para alguns benéficos, para outros, nefastos (WAICHMAN, 2012).

Na língua inglesa, recebe a denominação de pesticida (*pesticide*). O termo mais próximo de agrotóxico encontrado é (*agrochemicals*), agroquímico na língua portuguesa que engloba um número maior de produtos, como os fertilizantes e adubos inorgânicos. Portanto, não representa o real sentido do termo agrotóxico, que indica não apenas a sua finalidade de uso, mas também o caráter prejudicial destas substâncias, visualizado no radical “tóxico” (PERES; MOREIRA, 2007). A denominação pesticidas, mantida pelo forte *lobby* da indústria química internacional, também reforça o caráter positivo do termo (pesticida, produto que mata – somente – as pestes). Na literatura de língua espanhola, tais produtos são tratados por “praguicidas” (*plaguicidas*), com clara associação à denominação de pesticidas. No campo, esses insumos são amplamente conhecidos por “veneno” ou “remédio” (PERES; MOREIRA, 2007).

1.2.2 Histórico dos agrotóxicos

O homem sempre buscou maneiras para combater as pragas que atacavam as plantações: desde rituais religiosos até o desenvolvimento de agrotóxicos. O uso destes foi um dos grandes avanços que proporcionou o aumento da produção de alimentos. Com o passar do tempo e por meio de observações e experimentos baseados no método de tentativa e erro, foram identificados vários compostos químicos eficazes no combate a insetos e fungos. Não eram conhecidas ainda as fórmulas e a composição dos compostos químicos utilizados (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

Já em 2500 a.C., os sumérios utilizavam o enxofre no combate a insetos. O piretro, provenientes de flores secas de plantas do gênero *Chrysanthemum cinerariaefolium*, era utilizado desde 400 a.C para controlar piolhos. No século XIV, os chineses começaram a utilizar compostos de arsênio para controlar insetos. Eles também desenvolveram outros métodos de controle de pragas, incluindo o uso de ervas, óleos e cinzas, para tratar sementes e grãos

armazenados, bem como compostos à base de mercúrio e arsênio para combater piolhos e outras pragas. No final do século XIX e início do século XX, começaram a ser desenvolvidos inseticidas orgânicos sintéticos (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

O uso de agrotóxicos começou com grande intensidade, após a Segunda Guerra Mundial, devido as suas propriedades inseticidas, sendo a princípio usado para combater piolhos na pele dos combatentes e posteriormente na agricultura, onde ajudaram a aumentar a produtividade de diversos tipos de cultivo vegetais, diminuindo a incidência de pragas (AMATO; TORRES; MALM, 2002). Depois foram utilizados no controle de vetores de doenças como a leishmaniose e malária, causadoras de milhares de mortes em todo o mundo. A maioria destes compostos apresentam alta toxicidade, são estáveis e acumulam-se na cadeia alimentar e seu uso indiscriminado, causa efeitos nocivos ao meio ambiente e a saúde dos seres humanos por contato direto ou indireto (TOMITA; BEYRUTH, 2002).

Nos anos a partir de 1950, os agrotóxicos, juntamente com os fertilizantes e as máquinas agrícolas, foram os promotores da chamada “Revolução Verde”. Era a chegada impactante da tecnologia à produção agrícola que prometia acabar com a fome no mundo. Embora tenha sido muito eficiente em aumentar a produção agrícola, não supria a grande demanda populacional por alimentos, sem contar a poluição química e os envenenamentos dos agricultores, consumidores e dos alimentos (LUCCHESI, 2005).

Nos anos 50 e 60, os países que tinham a agricultura como principal base de sustentação econômica, foram fortemente pressionados por organismos financiadores internacionais para adquirirem essas substâncias. Sob o nome neutro de “defensivos agrícolas” os agrotóxicos eram festejados como instrumentos essenciais para combater a fome. Eles eram incluídos compulsoriamente, junto com os adubos e fertilizantes, nos financiamentos agrícolas. Só a partir da publicação do livro “Primavera Silenciosa” (Silent Spring), de Rachel Carson em 1962 nos Estados Unidos, é que se iniciou a preocupação com os efeitos adversos da utilização dos pesticidas e inseticidas químicos sintéticos sobre o ambiente e o custo ambiental dessa contaminação para a sociedade humana. A autora advertia para o fato de que a utilização de produtos químicos, para controlar pragas e doenças, estava interferindo com as defesas naturais do próprio ambiente natural (LUCCHESI, 2005).

Só mais tarde, quando a comunidade científica passou a conhecer melhor os

mecanismos de atuação dos agrotóxicos organoclorados no meio ambiente e seus efeitos à saúde humana, foi que a utilização desses agrotóxicos começou a ser substituída por agrotóxicos inibidores da acetilcolinesterase. Com essa evolução científica, os agrotóxicos organoclorados que até então cumpriam um papel fundamental no controle de pragas, foram gradativamente substituídos por agrotóxicos organofosforados e carbamatos (VEIGA et al., 2006).

No Brasil, foi a partir dos anos 70 que a utilização dos agrotóxicos ocorreu em larga escala, especialmente no Sul, nas monoculturas de soja, trigo e arroz. Agora, esse uso encontra-se incorporado e disseminado na agricultura convencional, como solução de curto prazo para a infestação de pragas e doenças, tornando o País um dos maiores consumidores mundiais. Só a partir da edição da Lei 7802 de 1989 que iniciou o controle destas substâncias, sendo uma conquista da sociedade, pois ela proíbe o registro de produtos que possam provocar câncer, defeitos na criança em gestação (teratogênese), e nas células (mutagênese); que provoquem distúrbios hormonais; danos ao aparelho reprodutor; para os quais não haja antídoto ou tratamento eficaz; que se revelem mais perigosos para o homem do que os testes de laboratório com animais tenham demonstrado; e para os quais o Brasil não disponha de métodos de desativação de seus componentes, de modo a impedir que os seus resíduos provoquem riscos ao meio ambiente e à saúde pública. Mas, ainda há produtos que foram proibidos, como o Amitraz, entre outros, que continuam a ser comercializados ilegalmente no país (LUCCHESI, 2005).

1.2.3 Grupos de agrotóxicos

Os agrotóxicos são desenvolvidos visando potencializar suas características químicas de tal forma que sejam tóxicos a certos tipos de insetos, animais, plantas ou fungos. Embora, essa função letal dos agrotóxicos seja direcionada, estes também podem causar danos fora do seu alvo (VEIGA et al., 2006). Dessa forma podem ser classificados quanto à ação e ao grupo químico. Os grupos químicos de agrotóxicos mais utilizados são: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, ditiocarbamatos, benzimidazóis, triazinas e outros. Alguns grupos químicos, porém, podem apresentar diversos modos de ação (KUSSUMI, 2007).

Os mecanismos de ação de organoclorados e piretróides, afetam o equilíbrio da bomba

Sódio/Potássio, podendo causar danos no sistema nervoso, e o de organofosforados e carbamatos, este último objeto de estudo desse trabalho, inibem a ação da enzima acetilcolinesterase, com prejuízo para a transmissão dos impulsos nervosos (BRASIL, 1997). Essa enzima atua na degradação da acetilcolina, um neurotransmissor responsável pela transmissão dos impulsos no sistema nervoso (central e periférico). Uma vez inibida, essa enzima não consegue degradar a acetilcolina, ocasionando um distúrbio chamado de "crise colinérgica", principal responsável pelos sintomas observados nos eventos de intoxicação aguda por esses produtos (PERES; MOREIRA, 2007).

Como objetos os componentes e afins, são de interesse à vigilância Sanitária, os componentes onde "os princípios ativos, os produtos técnicos, suas matérias primas, os ingredientes inertes e aditivos são usados na fabricação de agrotóxicos e afins". Afins: "os produtos e os agentes de processos físicos e biológicos que tenham a mesma finalidade dos agrotóxicos, bem como outros produtos químicos, físicos e biológicos, utilizados na defesa fitossanitária e ambiental (BRASIL, 1997)".

A classificação dos Agrotóxicos dada a grande diversidade de produtos, cerca de 300 princípios ativos em duas mil formulações comerciais diferentes no Brasil, é importante conhecer a classificação dos agrotóxicos quanto à sua ação e ao grupo químico a que pertencem (tabela 1). Essa classificação também é útil para o diagnóstico das intoxicações e instituição de tratamento específico.

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos quanto ao seu modo de ação e grupo químico.

Grupo químico	Alvo de ação	Exemplos
Organoclorados	Inseticidas	Aldrin, Endrin, DDT, Endossulfan.
Organofosforados	Inseticidas	Folidol, Azodrin, Malation, Diazinon.
Carbamatos	Inseticidas	Carbaril, Methomil, Furadan, Aldicarb.
Piretróides	Inseticidas	Decis, Protector, K-Otrine, SBP.
Glifosato	Herbicidas	Agripec, Nufarm, Agrisato.
Trifenil estânico	Fungicida	Duter e Brestan

Os agrotóxicos também podem ser classificados de acordo com sua periculosidade

ambiental (tabela 2), em classes que variam de I a IV: produtos altamente perigosos ao meio ambiente (Classe I), como a maioria dos organoclorados; produtos muito perigosos ao meio ambiente (Classe II), como o malation; produtos perigosos ao meio ambiente (Classe III), como o carbaril e o glifosato; e produtos pouco perigosos ao meio ambiente (Classe IV), como os derivados de óleos minerais (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

Tabela 2 – Periculosidade ambiental dos produtos agrotóxicos.

Classificação	Periculosidade ambiental	Produto/ Grupo químico
Classe I	Altamente perigosos	DDT (organoclorados)
Classe II	Muito perigosos	Malation (organofosforados)
Classe III	Perigosos	Carbaril (carbamatos)
Classe IV	Pouco perigosos	Glifosato

1.2.4 Agrotóxicos Carbamatos

São compostos derivados do ácido carbâmico, mais particularmente do ácido N-metilcarbâmico e foram introduzidos como inseticidas a partir de 1951. Um dos hidrogênios ligados ao nitrogênio é substituído pelo por um grupo alquila, normalmente o metil, e o outro hidrogênio ligado ao oxigênio é substituído por um grupo orgânico mais longo e complexo (BAIRD; CANN, 2011).

Figura 2: Ácido Carbâmico, Ácido N-metilcarbâmico.



Fonte: Larini (1997).

1.2.5 Absorção, biotransformação e excreção

Possuem um tempo de vida curta, quando em fase sólida, são pouco absorvíveis, pelos humanos, sua absorção dérmica não é muito importante para os efeitos toxicológicos em

indivíduos que o utilizam diretamente na produção agrícola e industrial. Porém podem ocorrer produtos biotransformados na urina das pessoas que o utilizam, indicando a absorção do composto pelas pessoas que mantêm contato direto com o pesticida (LARINI, 1997).

Pode ocorrer a biotransformação desses compostos por hidrólise e formação do ácido N-metilcarbâmico, hidroxilação do grupamento metil ligado ao nitrogênio formando compostos de menor toxicidade, N-desmetilação e conjugação. A eliminação dos compostos é bastante rápida e de 70 a 80% nas primeiras 24 horas, pela urina (LARINI, 1997).

Os agentes xenobióticos como os praguicidas que penetram no organismo, sofrem algum tipo de biotransformação, sendo as principais: oxidação, redução, hidrólise e conjugação. Podem ser excretados facilmente pelos rins, ou via de regra quando biotransformados formam produtos mais polares, com menor ou sem nenhuma atividade farmacológica ou tóxica. Entretanto em alguns casos a biotransformação de uma substância pode levar à formação de produtos ainda mais tóxicos (LARINI, 1997).

Importantes exemplos de pesticidas carbamatos são o carbofurano, dose oral letal em 50% dos indivíduos expostos ($DOL_{50} = 8 \text{ mg/Kg}$), carbaril ($(DOL_{50} = 307 \text{ mg/Kg})$ e aldicarbe ($DOL_{50} = 0,9 \text{ mg/Kg}$). Embora o carbaril, um inseticida muito utilizado em gramados e jardins, tenha uma baixa toxicidade para mamíferos, ele é particularmente tóxico para colmeias de abelhas. O aldicarbe não é somente altamente tóxico para mamíferos – incluindo humanos – ele também é solúvel em água ($> \text{mg/L}$) e persistente, tanto que embora não bioacumule, pode atingir mananciais de águas subterrâneas – e culturas irrigadas com essa água (BAIRD; CANN, 2011).

1.2.6 Ação tóxica

Sua ação é semelhante à dos compostos organofosforados, ou seja, os carbamatos agem inibindo o centro esterásico da acetilcolinesterase, incapacitando a mesma de exercer sua função, que é desdobrar a acetilcolina em colina e ácido acético, diferindo-se dos organofosforados pelo fato de a combinação se processar de uma maneira mais reversível, resultando, todavia, sempre se um acúmulo de acetilcolina onde é normalmente liberada (LARINI, 1997).

A hidrólise da acetilcolina o centro aniônico da acetilcolinesterase atrai o nitrogênio quaternário positivo da molécula da acetilcolina, fixando e orientado o substrato para que o centro esterásico possa exercer sua função hidrolítica. Ocorre assim, a interação enzima-substrato por meio de forças eletrostáticas, interação dipolo-dipolo, interação hidrofóbica e forças de van der Waals. Exercendo uma ação hidrofóbica, o centro esterásico desdobra a acetilcolina em colina e na enzima acetilada que é instável e facilmente se desdobra em ácido acético e na enzima livre. A colina produzida é reutilizada na biossíntese da acetilcolina (LARINI, 1997).

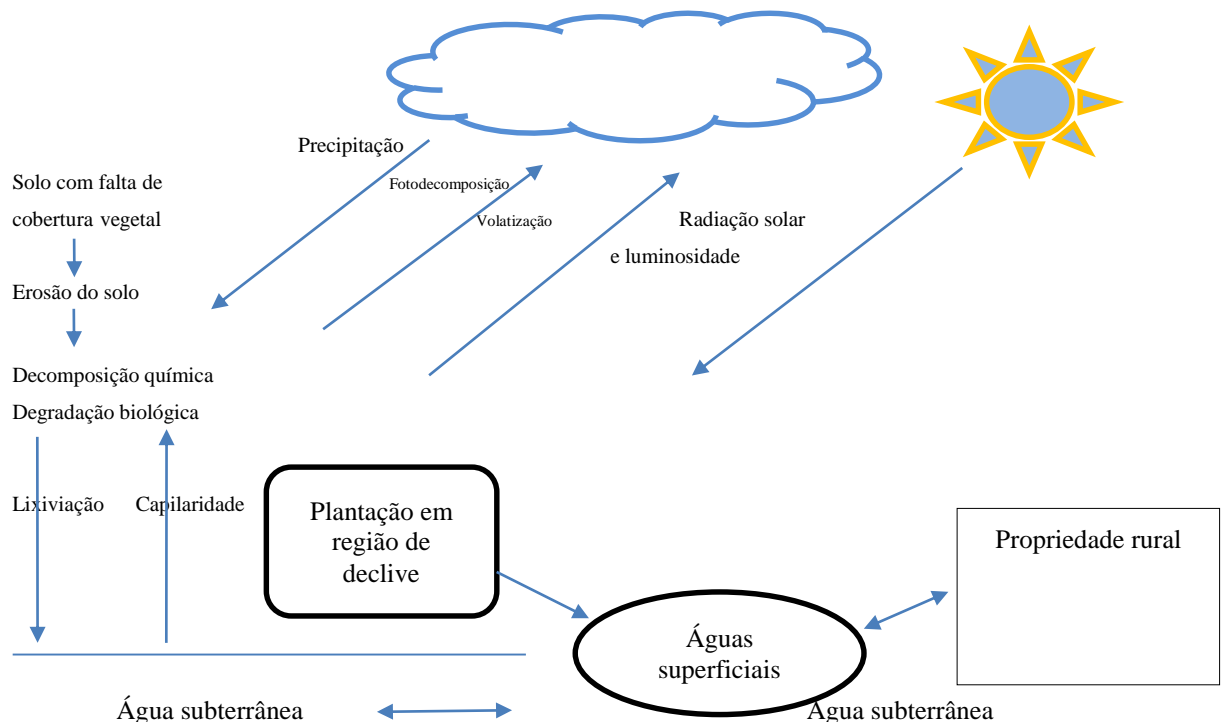
1.2.7 Agrotóxicos e o meio ambiente

Existem mais de 600 diferentes pesticidas utilizados na agricultura, no florestamento e na horticultura. Agrotóxicos têm sido aplicados no campo mediante pulverizadores, bombas e aviões. Como o produto em spray possui partículas de vários tamanhos, a influência dos ventos não pode ser evitada e o aerossol de pesticida carregado pelo vento pode atingir diretamente águas superficiais. Pesticidas lixiviados por águas pluviais podem atingir a zona insaturada da coluna do solo ao serem transportados por gravidade/capilaridade até águas do subsolo. Enxurradas e erosões constituem fontes adicionais facilitadoras dessas contaminações, sendo que chuvas fortes logo após as aplicações de inseticidas ocasionam maiores quantidades carregadas aos corpos de água (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Quanto aos carbamatos, são pouco estáveis em condições aquáticas e não persistem por muito tempo nesse ambiente, pode ocorrer a bioacumulação em peixes, principalmente porque o metabolismo deles é lento. Há carbamatos que são metabolizados rapidamente não produzindo bioacumulação, como exemplo o carbaril de persistência curta no ambiente, sofrendo ação de microrganismos (BRASIL, 2006). Alguns carbamatos, como o aldicarbe, são altamente tóxicos para os invertebrados e peixes, outros muito menos como o metomil. Em certos casos, o uso de carbamatos tóxicos pode causar uma redução significativa nos organismos não-alvo. Carbamatos são tóxicos para os vermes e outros organismos que vivem no solo (WHO, 1986).

A adição, por quaisquer processos (despejo, lançamento, transporte, deriva ou lixiviação) não intencionais, de substâncias químicas ou material biológico ao meio ambiente representa um impacto. Muitos desses processos podem implicar a eutrofização dos ambientes hídricos, mortandade de organismos aquáticos, ruptura de cadeias tróficas, e comprometimento ou inviabilização dos fins determinados para utilização da água (MAXIMINIANO et al., 2005). Segundo Veiga et al. (2006), As características geomorfológicas da região quando associadas a um solo pobre e intemperizado favorecem a contaminação dos sistemas hídricos. A elevação da declividade favorece o processo de deflúvio superficial, enquanto a erosão do solo e a falta de cobertura vegetal favorecem o processo de lixiviação dos agrotóxicos. A figura 3 mostra como podem ocorrer as interações entre os fatores ambientais com os processos de lixiviação, capilaridade, percolação lateral e proximidade com propriedades rurais.

Figura 3. Relação entre os fatores ambientais, propriedades rurais, declividade do terreno e possíveis interações entre agrotóxicos e corpos hídricos.



Fonte: Adaptado de Veiga et al. (2006).

A aplicação direta de agrotóxicos em conjunto com a lixiviação do solo é uma das principais vias de contaminação nos ambientes aquáticos. No entanto, o problema se agrava

quando aspersões são feitas sem controle de dosagem, quando galões de produtos são lavados e aumentam a frequência das descargas dos resíduos de produtos nas águas naturais. Plantações próximas às margens dos rios e a falta de sistemas de drenagem também permitem que os compostos facilmente cheguem aos corpos d'água pela ação das chuvas (QUEIRÓS, 2001). Um dos efeitos ambientais indesejáveis dos agrotóxicos é a contaminação de espécies que não interferem no processo de produção que se tenta controlar espécies não alvos, entre elas a espécie humana (PERES; MOREIRA, 2007).

As pesquisas sobre lixiviação de pesticidas de áreas agrícolas para as águas subterrâneas e até mesmo superficiais, só foi iniciado anos atrás e o conhecimento dos níveis de contaminação das águas subterrâneas é ainda muito escassa em algumas regiões do Brasil (DORES et al., 2006). A qualidade da água é influenciada pela sazonalidade e em períodos de chuva, detecta-se uma concentração maior de agrotóxicos na água superficial provocada pela lixiviação do solo pela chuva, influenciando na quantidade ingerida, direta e indiretamente pela população (MARQUES; COTRIN; PIRES, 2007).

Em áreas de cultivo de arroz irrigado, a contaminação de corpos hídricos possui significativa importância, pois a maioria dessas áreas localiza-se em locais com topografia mais baixa, com lençol freático próximo à superfície do solo, e/ou posicionada às margens de córregos, riachos ou rios. Esses fatores fazem da lavoura arrozeira uma potencial fonte poluidora de recursos hídricos, o que pode, dessa forma, afetar tanto o ecossistema aquático quanto a própria qualidade da água de mananciais hídricos superficiais, principalmente (MARTINI et al., 2012).

Herbicidas disseminados por aviões contaminam não apenas as plantações, mas também o solo e a água. Os organofosforados ainda são largamente utilizados no Brasil, seja na lavoura ou no combate a endemias como o controle da dengue, febre amarela, malária e doença de Chagas. Produtos proibidos em outros países continuam a ser usados indiscriminadamente no Brasil. Os casos de intoxicação de trabalhadores ainda é um grande problema de saúde pública (LUCCHESI, 2005). Há de se considerar que herbicidas são amplamente utilizados em culturas de hortaliças para controle de ervas daninhas que podem promover a redução na produtividade. Porém após a sua aplicação, os resíduos de pesticidas, podem permanecer nas culturas, no solo e na água natural e constituir um risco para a saúde por causa da toxicidade (DORES et al.,

2006). Segundo Primel et al., (2005), a quantidade de herbicidas usados nas lavouras de arroz irrigado influenciam diretamente os níveis de herbicidas que ocorrem nas águas de superfície das proximidades. Ele também considera que para reduzir a quantidade de herbicidas que atingem as águas de superfície são necessários programas de gerenciamento e conscientização para minimizar a quantidade aplicada.

Órgãos ambientais dos Estados Unidos e países Europeus estabeleceram parâmetros referentes aos pesticidas em águas naturais, com intuito de proteger o meio ambiente, no Brasil esse controle é feito pelo Ministério da Saúde. O monitoramento de pesticidas em águas superficiais em vários países é muito baixo, principalmente nos que estão em desenvolvimento, entre os entraves estão a falta de equipamentos, profissionais qualificados e correta aplicação da pouca verba destinada. Tendo em vista a possibilidade de consumo, pela população, de água contaminada, órgãos como OMS (Organização Mundial de Saúde), EPA (Agência de Proteção Ambiental, EUA) e Ministério da Saúde, no Brasil, estabeleceram valores máximos permitidos (VMP) para agrotóxicos em águas destinadas ao consumo humano, o padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam riscos à saúde humana é estabelecido pelas Portarias 518/2004 e 2914/2011 do Ministério da Saúde. Nessas Portarias a maioria dos agrotóxicos listados pertence à classe dos organoclorados. Os VMP, para esse grupo de agrotóxicos, variam entre $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ (aldrin, dieldrin, heptacloro e heptacloro epóxido) e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (alaclor, endossulfam e metoxicloro) (CALDAS et al., 2011) e entre os carbamatos são determinados valores de $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o carbofurano e de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a soma de aldicarbe , aldicarbe sulfona e aldicarbe sulfóxido como observado na tabela 3.

Tabela 3 - Valores máximos permitidos – VMP em água potável – Portaria 2914/2011

Agrotóxico	Grupo	Unidade	VMP
Carbofurano	Carbamatos	$\mu\text{g/L}$	7,0
Aldicarbe + Aldicarbe sulfona +Aldicarbe sulfóxido	Carbamatos	$\mu\text{g/L}$	10
Aldrin + Dieldrin; heptacloro e heptacloro epóxido	Organoclorados	$\mu\text{g/L}$	0,03
Alacloro, endossulfam e metoxicloro	Organoclorados	$\mu\text{g/L}$	20

Fonte: BRASIL (2011).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, estabelece os padrões de qualidade para classificação de corpos de água – Resoluções 357/2005 e 410/2011, que estabelece valores máximos para parâmetros orgânicos em os rios de Classe 1 e 2, onde o carbaril tem seu valor máximo unitário de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$, como mostrado na tabela 4 e a Portaria nº 10/SNVS de 08 de março de 1.985. DOU 14/03/85 Atribui à DINAL a compilação da relação de substâncias com ação tóxica sobre animais e plantas, cujo registro pode ser autorizado no Brasil, em atividades agropecuárias e em produtos domissanitários e determina outras providências.

Tabela 4 - Valores máximos por unidade em rios de água doce – Classe 1, 2 e 3 – Resolução Conama 357/05

Agrotóxico	Classe 1 e 2	Classe 3	Unidade
Carbofurano	-	-	-
Carbaril	0,02	70	$\mu\text{g/L}$
Alacloro	0,20	-	$\mu\text{g/L}$
Aldrin + Dieldrin	0,005	0,03	$\mu\text{g/L}$
Endosulfan	0,056	0,22	$\mu\text{g/L}$

Fonte: BRASIL (2005).

A poluição das fontes de água por pesticidas é um tema de preocupação internacional atual, o escoamento de pesticidas polui águas subterrâneas e superficiais, que ameaça a segurança dos nossos ambientes aquáticos e de água potável, córregos e rios contêm geralmente, concentrações detectáveis de um ou mais pesticidas, e muitos desses fluxos de água, são utilizados para abastecimento público (BORTOLUZZI et al., 2007). O uso mundial de fármacos e de produtos de higiene pessoal, também trouxe grande preocupação nos últimos anos. Muitos deles são facilmente distribuídos no ambiente aquático e podem apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres (CARDOSO, 2011).

Já a exposição humana aos agrotóxicos ocorre segundo diferentes rotas, o que dependerá de cada circunstância. Em algumas dessas, os indivíduos podem ser expostos por mais de uma via ao mesmo tempo, o que configura uma exposição múltipla. Assim, por exemplo, um trabalhador rural pode ser exposto tanto durante a aplicação do agrotóxico, em dada cultura, quanto pelo consumo de alimentos ou água contaminados. Da mesma forma, populações que

moram próximas a áreas cultivadas com agrotóxicos podem consumir água ou alimentos contaminados, bem como inalar a substância que eventualmente esteja no ar. Além disso, um mesmo indivíduo pode ser exposto a mais de um tipo de agrotóxico, ainda que segundo uma única rota, configurando-se, também, uma situação preocupante de exposição (NETO; SARCINELLI, 2009). Em pesquisas feitas por Castro e Confalonieri (2005), no Município de Cachoeiras do Macacu (RJ), verificou-se que a maioria dos agricultores (70%) reconhece o risco a saúde e ao ambiente, pela utilização dos agrotóxicos, mas não se dispõe a mudar, já 27% não conhecem o risco e 3%, só tomam conhecimento depois de sofrer intoxicação aguda. É importante enfatizar que existe, ainda hoje, muita controvérsia com relação aos efeitos tóxicos crônicos dos pesticidas para o ser humano, principalmente quando consumidos em baixas doses ao longo de toda uma vida. Isto indica a necessidade de desenvolver estudos sobre a presença de resíduos no ambiente e seus efeitos sobre a saúde (DORES; FREIRE, 2001).

Para Veiga et al. (2006), a proteção das fontes de água subterrâneas e superficiais com uma gestão correta e manuseio dos agrotóxicos em áreas de produção rural seria algumas das possíveis soluções para a redução da contaminação dos sistemas hídricos, que diminuiriam a contaminação do ambiente e os problemas a saúde humana decorrentes.

Outro aspecto importante no sentido de avaliar os efeitos adversos dos agrotóxicos diz respeito aos riscos de exposição. Principalmente em se tratando de pequenas propriedades rurais, é comum verificar uma proximidade inadequada das culturas agrícolas, com residências e animais domésticos. Como retratado na figura 6, é provável que pequenas culturas intensivas na utilização de agrotóxicos estejam próximas das residências de seus proprietários, aumentando o risco de exposição (VEIGA et al., 2006). Segundo Maia e Cunha (2011), poderia existir outras formas de minimizar os problemas causados pelo manejo e aplicação inadequados de agrotóxicos no meio ambiente.

Sabe-se que devido ao grande crescimento populacional, há tempos tem sido necessária a utilização de agrotóxicos/herbicidas na agricultura para atender a demanda alimentícia. Atualmente é difícil imaginar a produção de alimentos sem uso desses produtos, pois eles melhoram a produtividade agrícola, podendo, eventualmente, diminuir os preços dos alimentos e da mão-de-obra (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Um bom exemplo disso é que os agrotóxicos são considerados extremamente relevantes

no modelo de desenvolvimento da agricultura no país. Convém enfatizar que o Brasil é um dos maiores consumidores desses produtos no mundo. Em decorrência dessa significativa importância, tanto em relação à sua toxicidade quando à escala de uso no Brasil, os agrotóxicos possuem uma ampla cobertura legal, com um grande número de normas. O referencial legal mais importante é a Lei nº 7802/89, que rege o processo de registro de um produto agrotóxico, onde é regulamentada pelo Decreto nº 4074/02 (BRASIL, 2013). Essa Lei foi o marco para o uso dos agrotóxicos no Brasil, pois há muito tempo já era observado seus efeitos adversos, quando expostos aos seres humanos e ao meio ambiente, acompanhando uma tendência mundial em diminuir o crescente impacto causado por ele, e pela grande preocupação por parte de pesquisadores e órgãos ambientais, em virtude dessa crescente utilização (MARQUES; COTRIM; PIRES, 2007).

As regiões agrícolas mais desenvolvidas do Brasil segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, são a Sul e Sudeste, e também as mais afetadas pelo uso intensivo de agrotóxicos. A região Norte vem crescendo e expandindo sua área de cultivo agrícola, sem um acompanhamento tecnológico que diminua a aplicação de praguicidas e também não possui um bom monitoramento na qualidade das águas naturais em relação a detecção de poluentes. O Estado de Roraima aparece com uma área plantada de 16,5 mil hectares de arroz irrigado, Região Norte com 387,2, Sul com 1.270,4 e o Brasil 2.764,8 (CONAB, 2012). O cultivo de arroz necessita de agrotóxicos em grande quantidade que podem causar a contaminação do meio ambiente, principalmente por utilizar regime de irrigação por inundação; essa prática tem gerado grande preocupação quanto a possíveis impactos ambientais, principalmente, quando há uso indiscriminado de agrotóxicos (GRUTZMACHER et al., 2008).

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, são usados no mundo, aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de agrotóxicos. O consumo anual de agrotóxicos no Brasil tem sido superior a 300 mil toneladas de produtos comerciais. O consumo desses produtos difere nas várias regiões do país, nas quais se misturam atividades agrícolas intensivas e tradicionais, e nestas últimas não incorporaram o uso intensivo de produtos químicos. Os agrotóxicos têm sido mais usados nas regiões Sudeste (cerca de 38%), Sul (31%) e Centro-Oeste (23%). Na região Norte o consumo de agrotóxicos é, comparativamente, muito pequeno (pouco mais de 1%), enquanto na região Nordeste

(aproximadamente 6%) uma grande quantidade concentra-se, principalmente, nas áreas de agricultura irrigada. Quanto ao consumo de agrotóxicos, por unidade de área cultivada, a média geral no Brasil passou de 0,8 kg i.a. ha⁻¹, em 1970, para 7,0 kg i.a. ha⁻¹, em 1998. Com relação à quantidade total de ingredientes ativos, as culturas agrícolas brasileiras nas quais mais se aplicam agrotóxicos são: soja, milho, citros, cana-de-açúcar. Com o atual crescimento das áreas com cultura de cana-de-açúcar, o consumo de agrotóxicos no Brasil vem se modificando rapidamente (BRASIL, 2012). A escolha do agrotóxico pelos produtores visa, a princípio, o aspecto eficiência no controle da praga, estando o fator toxicidade do produto (segurança) numa categoria secundária (LIMA et al., 2011). A área plantada no Estado de Roraima em 2010 foi de aproximadamente 27,4 mil hectares, com previsão de atingir 33,2 mil ha em 2012. O Norte 1.647,4 (um milhão seiscentos e quarenta e sete mil) ha e o Brasil 47.615,7 (quarenta e sete milhões, seiscentos e quinze mil e sete) hectares, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB.

Após pesquisas realizadas no Brasil sobre agrotóxicos em águas naturais destinadas para consumo humano, foi sugerido por Neto e Sarcinelli (2009), que o processo de revisão da legislação nacional contemple uma avaliação criteriosa e que inclua dentre outros, o diagnóstico dos princípios ativos utilizados e o perfil de uso dessas substâncias, pois podem ter seu uso centralizado em culturas e regiões específicas. A contaminação do ambiente aquático por pesticidas, está relacionada com as características do clima e do solo da região, sendo que as chuvas mais intensas coincidem com o período em que os pesticidas são aplicados, aumentando os riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (DORES; FREIRE, 2001). E a determinação de resíduos de pesticidas desempenha um papel importante para se verificar a exposição humana e do meio ambiente a estes compostos, permitindo avaliar a conformidade da produção agrícola e suas boas práticas (FARIAS, 2011).

No trabalho realizado por Marques, Cotrim e Pires, (2007) em Ribeira de Iguapé (SP), foi detectado traços de pesticidas em água tratada, em contrapartida o estudo para detecção de resíduos de agrotóxicos em lodo de estação de tratamento de água feito por Moraci (2008), foi negativo. A turbidez, segundo Rissato et al. (2004), é determinante para remoção de pesticidas de mananciais de água, e solos argilosos apresentam maior grau de adsorção. Para Marques, Cotrim e Pires (2007), a turbidez da água está associada ao material particulado em suspensão,

ajudando no transporte de agrotóxicos aderidos aos sedimentos. A solubilidade dos pesticidas em água pode ser alterada, pelo pH, pela presença de sais dissolvidos e pela temperatura do meio. Os mesmos parâmetros podem modificar a toxicidade de um pesticida para uma espécie. A estrutura química dos pesticidas determina sua estabilidade e sua persistência, existindo componentes que podem ser degradados em poucas horas e componentes que persistem por anos (LEBRE, 2000).

Em trabalho realizado por Farias (2011) no rio Branco, a jusante da captação de água bruta, na cidade de Boa Vista –RR, foi encontrada concentrações do pesticida paration metílico acima do recomendado pela Agência Ambiental Americana - EPA, evidenciando a importância de estudos sobre agrotóxicos no rio Branco a montante da estação de tratamento de água bruta e na água tratada, e os possíveis motivos de sua ocorrência.

A presença de agrotóxicos em mananciais pode trazer dificuldades para o tratamento da água em virtude da eventual necessidade de tecnologias mais complexas do que aquelas normalmente usadas para a potabilização (NETO; SARCINELLI, 2009). Além disso muitos dos poluentes orgânicos são pesticidas persistentes, extremamente tóxicos e de longa permanência no meio ambiente, sua restrição ao uso, não é totalmente cumprida pelos agricultores e mesmo se banidos hoje, resíduos destes compostos poderão ser encontrados durante muitos anos (PINTO; PINTO; FILHO, 2007). Apesar de cada vez mais se exigir do produtor rural a utilização correta e criteriosa de agrotóxicos, o que se observa no campo é a falta de informação a respeito da tecnologia de aplicação. As aplicações podem, muitas vezes, produzir o efeito desejado, porém de forma ineficiente, porque não se utilizou a técnica ou equipamento mais adequado, o que poderia implicar emprego de menor quantidade de ingrediente ativo (COSTA, 2007; CUNHA, 2004; ROCHA; ROSA; CARDOZO, 2009).

Em alguns casos pesticidas não esperados foram encontrados em áreas onde as principais atividades agrícolas não provêm a sua utilização. Estes resultados aparentemente contraditórios são atribuídos ao fato de que as áreas agrícolas foram denominadas de acordo com as principais culturas cultivadas, mas outras pequenas atividades agrícolas não podem ser excluídas (FLAVA et al., 2010).

A preocupação com os agrotóxicos vem aumentando para a Organização Mundial de Saúde, pois a intensificação da produção de alimentos, também vem aumentando e nem sempre

acompanhando a demanda cada vez maior, e isso leva a uma maior utilização de fertilizantes e agrotóxicos na agricultura, com uso demasiado de pesticidas, herbicidas e outros produtos químicos utilizados para o controle de insetos, ervas daninhas e patógenos fúngicos. O que causa o escoamento dos campos agrícolas e a poluição da água dos rios, córregos e lagos próximos causa a infiltração de fertilizantes e de poluição das águas subterrâneas por pesticidas. Embora a quantidade de resíduos agrícola seja baixa, os efeitos são altamente significativos. Isso faz com que os nutrientes causem a poluição orgânica à água e ao solo com aumento nos nitratos e fosfatos nos corpos d'água, que leva à eutrofização (OMS, 2012).

Filizola et al. (2002), concorda que crescimento natural da população, também aumentou a contaminação das águas por substâncias químicas, e que o suprimento de água potável e de boa qualidade nas áreas mais desenvolvidas torna-se cada vez mais difícil e de maior custo. Ele acrescenta, ainda que, a qualidade da água potável e a não-contaminação dos alimentos só pode ser assegurada através de programas de monitoramento ambiental, que poderão minimizar o risco de poluição.

Soares e Porto (2007), enfatizam que a política de modernização da agricultura, que subsidiou o crédito e estimulou a implantação da indústria de agrotóxicos no país, ignorou carências estruturais e institucionais, como o despreparo da mão-de-obra para os novos pacotes tecnológicos de difícil execução e a fragilidade das instituições voltadas à proteção ambiental e da saúde dos trabalhadores.

No Brasil e no mundo, a intoxicação por pesticidas, é um problema de saúde pública importante. Os inseticidas carbamatos e organofosforados, inibidores da acetilcolinesterase, principalmente aqueles comercializados ilegalmente, como o raticida chumbinho, foram os principais compostos envolvidos nas intoxicações, e os mais letais. A restrição ao uso dos produtos mais tóxicos, aliada a uma atuação mais rigorosa nos postos de venda pelos órgãos de fiscalização e pelas empresas responsáveis, são as principais estratégias para amenizar o cenário de intoxicações no Brasil (REBELO et al., 2011).

Para Larini (1997), a toxicologia tem como objeto fundamental, o estudo da intoxicação sob todos os seus aspectos. As intoxicações são manifestações de efeitos adversos que se revelam num estado patológico ocasionado pela interação de um toxicante, isto é, um agente

químico, com o organismo. Ou seja, substâncias químicas que rompem o equilíbrio orgânico e que provocam alterações na normal homeostase do organismo.

Com base na legislação nacional em vigor e, na falta desta, na legislação de outros países e nos parâmetros toxicológicos, (DL_{50}/CL_{50} para toxicidade aguda e classificação toxicológica observado na tabela 5, por exemplo) muitos estudos científicos estão sendo desenvolvidos com a finalidade de determinar e avaliar os impactos sofridos pelo meio ambiente e a toxicidade a saúde humana, em função do uso dos agrotóxicos (MORACI, 2008).

Tabela 5 – Classificações da dose letal de agrotóxicos no Brasil.

Grupos Tóxicos	Cor	Classe	DL_{50} – mg/kg/pc
Extremamente	Vermelha	I	5
Altamente	Amarela	II	5-50
Medianamente	Azul	III	50-500
Pouco	Verde	IV	500-5.000
Muito pouco	Verde	V	>5,000

Fonte: MAPA (2005).

1.3 CAPTAÇÃO DE ÁGUA

Em termos gerais, as captações de águas, são as primeiras etapas, envolvidas no processo de tratamento e distribuição, pelas empresas de saneamento, onde podem utilizar mananciais superficiais, em contato direto com a atmosfera, e ou fontes subterrâneas. As primeiras se utilizam diretamente dos cursos de água, de represas e lagos, enquanto as captações subterrâneas basicamente fazem uso de aquíferos confinados e não confinados, denominados, respectivamente, artesianos e freáticos (BRASIL, 2006).

A escolha dos locais das captações superficiais, pelas empresas que administram os sistemas de abastecimento de água esbarram sempre sobre a dicotomia de escolher um manancial com os cursos de água mais próximos aos centros de consumo, reduzindo os investimentos na adução, mas cuja qualidade haverá de requerer gastos significativos no tratamento para diminuir o risco sanitário, ou construir a captação em mananciais mais distantes, com água bruta de melhor qualidade, maximizando em contrapartida os custos da

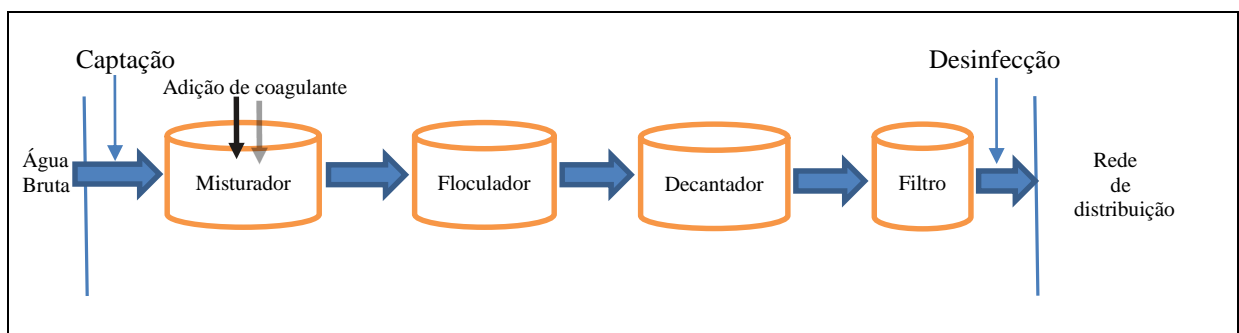
adução (BRASIL, 2006). Fato esse, cada dia mais difícil, pois os centros urbanos estão em locais com recursos hídricos potencialmente poluídos e mesmo os locais mais distantes estão sujeitos a ação danosa dos seres humanos.

1.3.1 Tratamento de água

A função precípua das estações de tratamento consiste, em última instância, em tornar a água potável, ou seja, adequar suas características ao padrão de potabilidade vigente. Para a consecução de tal objetivo, diversos fatores interferem em maior ou menor monta na definição da tecnologia de tratamento a ser empregada na potabilização das águas naturais, entre os quais se destacam características físicas, químicas e biológicas da água bruta (BRASIL, 2006).

As tecnologias de tratamento apresentam duas vertentes distintas, com e sem coagulação química, essencialmente em função do tipo de unidade filtrante utilizada. No emprego da coagulação química, as duas principais tecnologias de tratamento constituem-se na filtração direta e no denominado tratamento convencional ou em ciclo completo (BRASIL, 2006). A figura 4, esquematiza o tratamento convencional, com distintas unidades para mistura rápida, floculação, decantação ou flotação e filtração, como é feito na cidade de Boa Vista, capita do Estado de Roraima.

Figura 4 – Esquema de tratamento convencional de água superficial.



Fonte: Adaptado de Grassi (2001).

Um dos fatores importantes na remoção dos pesticidas é o processo de adsorção pelos sólidos suspensos, a turbidez de águas naturais, especialmente no caso de rios, pode ser

considerada como um fator positivo para a remoção de pesticidas. O uso de carbono ativado é recomendado somente na situação de adsorção-sedimentação-filtração e não possui eficiência suficiente para remoção de pesticidas através de tratamentos de água convencionais e, em muitos casos, a concentração desses pesticidas na água de consumo é similar a dos mananciais (RISSATO et al., 2004).

A mobilização de poluentes a partir do material suspenso e dos sedimentos de fundo é potencialmente perigosa para o ecossistema e pode influir na qualidade da água a ser tratada para fins de abastecimento público (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

1.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA – EFS.

A extensão segundo a qual os solutos, quer inorgânicos quer orgânicos, distribuem-se entre duas fases líquidas imiscíveis difere significativamente e essas diferenças têm sido empregadas por décadas para realizar as separações de espécies químicas (SKOOG et al., 2010).

Durante a implementação de métodos cromatográficos, estão genericamente associadas diversas etapas prévias para preparação das amostras, podendo incluir matrizes gasosas (ex. ar, misturas de gases, emissões de plantas, etc.), líquidas (ex. água, misturas de solventes, fluídos biológicos, etc.) ou sólidas (ex. sedimentos, produtos farmacêuticos, polímeros, etc.), consoante o(s) tipo(s) de analito(s) em estudo, nomeadamente, compostos voláteis, semi-voláteis ou não-voláteis. Estas etapas contemplam fundamentalmente a extração ou enriquecimento dos analitos da matriz, mas também limpeza ou fracionamento, concentração e em certos casos derivatização, tendo em conta todas as vantagens analíticas inerentes a cada sistema em particular, podendo estes procedimentos envolver até cerca de 80% do tempo analítico despendido (ALMEIDA et al., 2013)

Um problema frequentemente encontrado na análise de traços é o isolamento de espécies de interesse, que podem estar presentes em quantidades de microgramas, de componentes majoritários da amostra. Embora essa separação seja algumas vezes baseada em precipitação, a técnica requerida difere daquelas empregadas quando o analitos está presente em grandes quantidades. A extração em fase sólida, ou extração líquido-sólido, pode contornar muitos desses problemas.

As técnicas de extração em fase sólida empregam membranas, pequenas colunas descartáveis na forma de seringas ou cartuchos. Um composto orgânico hidrofóbico recobre ou está quimicamente ligado à sílica granulada formando a fase sólida extratora.

Os compostos podem ser não polares, moderadamente polares ou polares. Por exemplo, um octadecil (C₁₈) ligado à sílica (ODS) é uma fase sólida comum. Os grupos funcionais ligados à fase sólida atraem os compostos hidrofóbicos presentes na amostra por meio de interações de van der Waals e os extraem da solução aquosa (SKOOG et al., 2010).

O principal objetivo dos métodos de preparação de amostras é transferir os analitos com interesse da matriz original, numa forma mais adequada para introdução na instrumentação cromatográfica (ALMEIDA et al., 2013). No caso do sistema de extração em fase sólida, a amostra é colocada no cartucho, depois aplica-se pressão através de uma seringa ou por uma linha de ar ou nitrogênio. Alternativamente, vácuo pode ser empregado para passar a amostra pelo extrator (grandes volumes). As moléculas orgânicas são extraídas da amostra e concentradas na fase sólida. Estas podem ser posteriormente desalojadas da fase sólida por um solvente como o metanol.

Os componentes podem ser concentrados através da extração de um grande volume de água e posterior remoção com um pequeno volume de solvente. Os métodos de pré-concentração são frequentemente necessários para os métodos analíticos de traços. Por exemplo, as extrações em fase sólida são utilizadas para a determinação de constituintes orgânicos em água potável por meio de métodos aprovados pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) – Environmental Protection Agency. Em alguns procedimentos de extração, as impurezas são extraídas pela fase sólida, enquanto os compostos de interesse passam sem ser retidos (SKOOG et al., 2010).

O conhecimento das propriedades adsorptivas das superfícies sólidas dos cartuchos de extração em fase sólida remontam a várias décadas atrás. Os tipos de enchimentos sólidos devem ser selecionados de acordo com os mecanismos de retenção pretendidos, podendo genericamente ser classificados como apolares (ex. octadecil, octil, fenil, etc.), polares (ex. cianopropil, diol, etc.), de troca-iônica (ex. trimetilaminopropil, carboximetil, etc.), adsorção (ex. sílica-gel, florisil, carvão grafitizado, etc.), covalentes (ex. ác. fenilborônico) ou múltiplos, baseados na interação analito/enchimento ou somente na natureza do(s) analito(s) em estudo.

Nos enchimentos apolares ou de fase reversa, ocorrem interações devidas às forças de van der Waals de tipo hidrofóbico e nos polares ou de fase normal, interações de tipo hidrofílico através de dipolos espontâneos ou induzidos e por pontes de hidrogênio. Nos enchimentos de troca iônica, ocorrem atrações eletrostáticas entre o(s) analito(s) e o grupo carregado da fase sólida, enquanto que nos de adsorção, a retenção do(s) analito(s) alvo ocorre nos centros ativos superficiais dos materiais constituintes do enchimento (ALMEIDA et al., 2013).

A Extração em Fase Sólida - EFS é uma das principais metodologias adotadas na preparação de amostras complexas para análise cromatográfica, mas existem outras técnicas de extração utilizadas para concentrar analitos, destacam-se a extração líquido-líquido (LLE), a extração com fluido supercrítico (SFE), e mais recentemente, a micro extração em fase sólida (SPME) (ALMEIDA et al., 2013; BARRIONUEVO; LANÇAS, 2001).

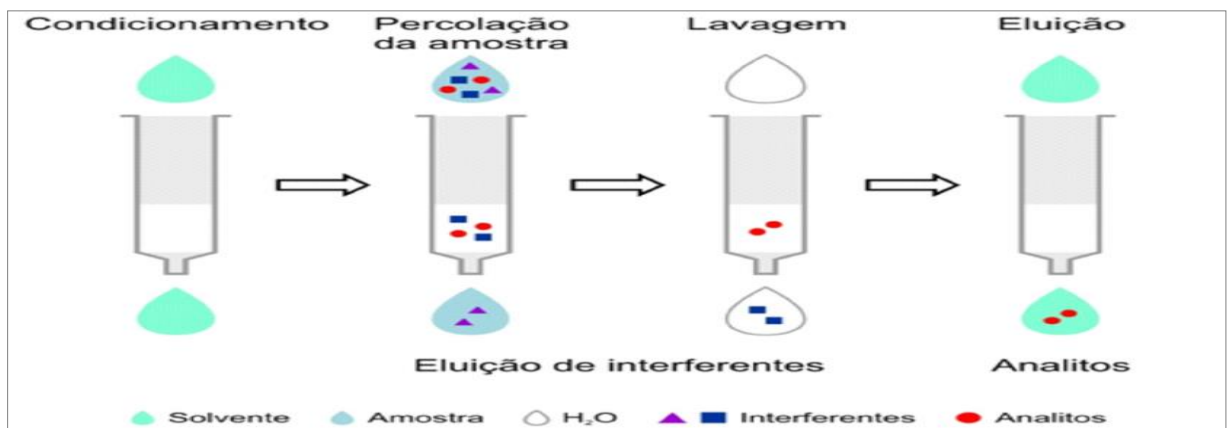
Na técnica de extração em fase sólida, os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos, juntamente com os compostos interferentes, após passarem por um cartucho contendo sorvente. Um solvente orgânico seletivo é geralmente utilizado para remover os interferentes e então, outro solvente é usado para lavar os analitos de interesse. Apesar da extração em fase sólida apresentar vantagens com relação aos métodos mais clássicos, tais como praticidade e maior sensibilidade, esta técnica tem algumas limitações. Uma delas refere-se à etapa de dessorção do analito aprisionado no cartucho de extração em fase sólida que requer geralmente, o uso de solventes tóxicos (BARRIONUEVO; LANÇAS, 2001).

Em análises de amostras ambientais a extração em fase sólida é a técnica atualmente mais utilizada na extração e pré-concentração de resíduos de fármacos, pesticidas organoclorados, organofosforados, carbamatos e nitrogenados, clorofenóis, ftalatos, sulfonatos aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros analitos, pois é uma técnica que utiliza pequena quantidade de solventes orgânicos e diminui, também o tempo total da análise de substâncias traço (CARDOSO, 2011). A técnica consiste em: ativar o material (sílica, Cig, Cs, CN, NH₂, carbono grafite, resinas de polímeros) que preenche a coluna ou a membrana de extração, com poucos mililitros de um solvente orgânico, percolar a amostra (de água) na fase estacionária, onde os componentes são retidos por afinidade, e extrair os compostos de interesse com poucos mililitros de solvente orgânico. Em seguida, o extrato é evaporado, utilizando-se um evaporador rotativo, depois é diluído com solventes orgânicos, armazenado

em vials e em seguida é analisado no sistema cromatográfico, podendo ser a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) ou Cromatografia Gasosa (LEBRE, 2000).

Um total de quatro procedimentos fundamentais são necessários para realização da extração em fase sólida em coluna, descritos a seguir e visualizados na figura 5.

Figura 5 - Etapas envolvidas na extração em fase sólida: condicionamento do solvente, adição da amostra, remoção dos interferentes e eluição do analito.



Fonte: Caldas et al. (2011).

1 – Condicionamento: a coluna é ativada ou umedecida com um solvente orgânico apropriado (metanol ou acetonitrila) e em seguida condicionada com um volume de água, fornecendo uma superfície adequada para adsorção dos analitos. O material extrator não deve secar antes de percolar a amostra.

2- Percolação da amostra: um volume que pode variar de 200 a 1000 mL da amostra é introduzido na coluna, mantendo um fluxo entre 5 a 10 mL min⁻¹. Nessa etapa, os analitos de interesse são retidos juntamente com outros interferentes indesejáveis.

3 – Clean-up: após a retenção dos analitos, os interferentes podem ser removidos com solventes de diferentes polaridades. Por exemplo: a maioria das fases apolares utiliza água para remoção de alguns constituintes polares, sem a eluição de compostos pesticidas. Compostos menos polares podem ser removidos adicionando-se uma solução tampão ou misturas metanol-água ou acetonitrila-água. Após o clean-up o adsorvente é seco utilizando vácuo ou se preferir um fluxo de nitrogênio.

4 - Eluição: a extração dos analitos de interesse ocorre adicionando-se um pequeno volume de solvente orgânico, corretamente escolhido para que a interação fase – analito enfraqueça, permitindo que o analito seja eluído da coluna como um composto puro dissolvido no eluente.

1.5 CROMATOGRAFIA

É uma técnica físico-química, na qual os componentes de uma mistura são separados com base nas diferenças de velocidade nas quais são transportados através de uma fase fixa estacionária por uma fase móvel líquida ou gasosa. Na cromatografia em coluna, a fase estacionária é mantida em um tubo estreito e a fase móvel, forçada através do tubo sob pressão ou por gravidade. Na cromatografia planar, a fase estacionária é suportada sobre uma placa plana ou nos poros de um papel. Nesse caso, a fase móvel desloca-se através da fase estacionária por ação da capilaridade ou sob a influência da gravidade (SKOOG et al., 2010).

A cromatografia é dividida em diferentes categorias com base no mecanismo de interação entre o soluto e a fase estacionária, são elas: de adsorção, de partição, de troca iônica, de exclusão molecular e de afinidade (HARRIS, 2008).

1.5.1 Cromatograma

Solutos eluído de uma coluna cromatográfica podem ser observados através dos vários tipos de detectores por cromatogramas, ou seja, um gráfico a partir da resposta de um detector em função do tempo de eluição (HARRIS, 2008).

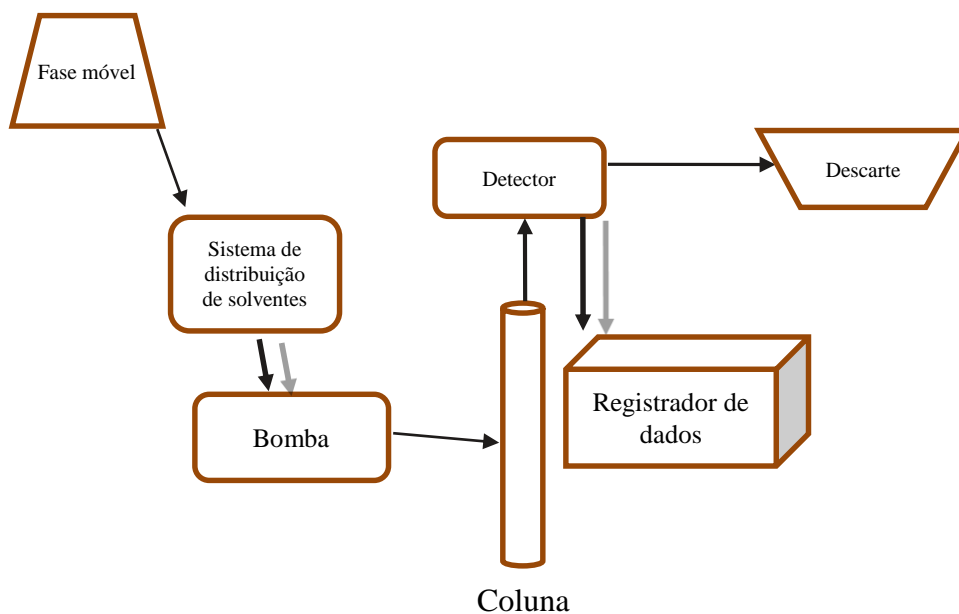
1.5.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE.

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é o tipo mais versátil e mais amplamente empregado de cromatografia por eluição. Essa técnica é utilizada pelos químicos para separar e determinar espécies em uma grande variedade de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos. Na cromatografia líquida, a fase móvel é um solvente líquido, o qual

contém a amostra na forma de uma mistura de solutos. O tipo de cromatografia líquida de alta eficiência é geralmente definido pelo mecanismo de separação ou pelo tipo de fase estacionária (SKOOG et al., 2010).

A técnica de CLAE realizada sob pressão, utiliza colunas com enchimento, cujas partículas têm dimensão muito reduzida (3 a 10 μm). Eficaz, oferece uma grande resistência ao fluxo da fase móvel, ou seja, uma queda de pressão. Por esta razão, é necessário empregar sistemas de bombas de alta pressão, que forçam a fase móvel a fluir a uma velocidade constante através da coluna, possibilitando análises rápidas. O esquema básico de funcionamento de um CLAE é mostrado na figura 6.

Figura 6 - Esquema básico de funcionamento de um CLAE.



De acordo com Lebre (2000), o sistema CLAE pode operar à temperatura e pressão variável, a mistura dos compostos a ser analisada é dissolvida em um solvente apropriado e introduzida, através de válvulas injetoras, na entrada da coluna cromatográfica e distribuída na mesma, por um fluxo contínuo de um solvente ou uma combinação de solventes adequada (fase móvel). A separação dos componentes da mistura é realizada por partículas adsorvedoras de grande área superficial (fase estacionária), contidas na coluna.

Na cromatografia líquida não é geralmente possível utilizar-se colunas capilares por causa que o diâmetro do canal de solventes é muito grande para ser percorrido por uma molécula de soluto em um pequeno intervalo de tempo, sendo necessário para a CLAE colunas empacotadas, onde sua eficiência aumenta com a diminuição da partículas da fase estacionária, que se situam na faixa de 3 a 5 μm (HARRIS, 2008).

A fase móvel (também chamada de eluente) é bombeada através da fase estacionária utilizando bombas peristálticas. Com a escolha adequada da fase móvel e da fase estacionária, os componentes da mistura terão diferentes velocidades de migração na coluna, permitido assim, suas separações. Um detector é colocado na saída da coluna proporcionando um registro contínuo do eluente, permitindo a obtenção de cromatogramas utilizados para identificar e quantificar os componentes da amostra. O cromatograma é um registro gráfico que indica o tempo de retenção e a presença de um analito que é registrado na forma de um pico cromatográfico.

Na injeção da amostra as substâncias presentes são misturadas à fase móvel, a migração destas substâncias, através da fase estacionária é o resultado de duas forças – o fluxo da fase móvel e a retenção exercida pela fase estacionária. As moléculas da amostra são retidas pela fase estacionária e transportadas pela fase móvel. A retenção de um analito em particular depende das relações soluto - soluto, soluto - fase móvel, soluto - fase estacionária, fase móvel - fase estacionária. Os tipos de interações entre o soluto e a fase estacionária envolvem: pontes de hidrogênio, forças de Van der Waal's, forças eletrostáticas e forças hidrofóbicas.

Quando uma amostra é injetada na coluna de um cromatógrafo líquido forma-se uma banda estreita no início da coluna. Se o coeficiente de distribuição "Kd", entre dois componentes for diferente, resultará em velocidades de migração diferentes na coluna cromatográfica. A medida que, a fase móvel passa através da coluna, a banda inicial separa-se das bandas individuais dos solutos, onde cada um deles migram com um fluxo diferente dentro da coluna, governado pelo "Kd" do soluto entre a fase móvel e a superfície da fase estacionária, dependendo da composição interna dessa fase.

Finalmente, o segmento dos componentes são definidos e separados, eluídos continuamente da coluna em zonas ou bandas, que passam através do detector. A quantidade

de cada componente presente na amostra, eluído separadamente é medida pelo detector, que registra um pico, onde sua área ou altura é proporcional a sua concentração (LEBRE, 2000).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinar as concentrações de agrotóxicos carbamatos em águas brutas e tratadas, do rio Branco, que abastece a cidade de Boa Vista – RR, aplicando o método de extração em fase sólida (*EFS*) e a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (*CLAE*), acoplado a detector *UV-VIS*.

2.2 Objetivos específicos

- Utilizar a técnica de extração em fase sólida *EFS*, para a pré-concentração de traços de agrotóxicos presentes em águas brutas e tratadas do rio Branco.
- Quantificar os agrotóxicos presentes em águas superficiais do rio Branco, a montante e a jusante da Estação de tratamento de água da cidade de Boa Vista e na água tratada (reservatórios) utilizando técnica de cromatografia líquida de alta eficiência – *CLAE*.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

A bacia hidrográfica do rio Branco tem cerca de 192.000 km² de área. Localiza-se predominantemente nos estados de Roraima e Amazonas, e o restante está na Guiana. Ela ocupa quase todo o território do estado de Roraima, podendo-se confundir praticamente com este estado em termos territoriais. Sua rede hidrográfica é bastante densa, cuja formação se dá após a junção dos rios Uraricoera e Tacutu, seus principais formadores. O rio Surumu, por sua vez, tem como contribuintes principais, os rios Tacutu e Cotingo, localizados na parte mais setentrional da bacia hidrográfica. Seus principais contribuintes são: na margem direita, os rios Cauamé, Mucajaí, Ajarani, Água Boa do Univini, Catrimâni e Xeriuini, e, na margem esquerda, os rios Quitauaú, Cachorro, Anauá e Itapará. O curso d'água principal escoia praticamente na direção norte-sul, percorrendo mais de 1.200 km, até desaguar no rio Negro, que por sua vez deságua no rio Amazonas (EPE, 2010), observado no mapa da figura 7.

Figura 7 - Mapa com os principais rios de Roraima.



Fonte: EPE (2010).

3.2 Coleta, Armazenamento e Transportes das amostras

As amostras foram coletadas em dois períodos do ano, de acordo com média pluviométrica da região segundo Barbosa (1997); Sander et al. (2008) e início dos plantios. A primeira foi realizada na estação seca, no mês de abril de 2013, e a segunda no período de chuvas, mês de junho de 2013. Observou-se nesse ano um prolongamento do período de seca. Os locais de coletas são apontados no mapa da figura 8, próximos as áreas de plantios (arroz principalmente) situadas a após foz dos rios Uraricoera e Tacutu e suas zonas de mistura (pontos 1 e 2), 300 m após a foz do rio Cauamé (ponto 3) no trecho próximo a jusante da Cidade Santa Cecília (ponto 4), 800 metros a jusante da captação de água da CAER, 300 m após o canal de escoamento de água de uma plantação a margem esquerda do Branco (ponto 5) e na saída da Estação de Tratamento de Água – ETA São Pedro (ponto 6). Os pontos de coletas são observados no mapa da figura 8.

Figura 8 - Mapa com os pontos de coleta de amostras de água no rio Branco, em Boa Vista.



Fonte: Google Earth, 2013 – Pontos de coletas definidos em cor vermelha no mapa, os pontos amarelos referem-se a plantações de arroz irrigado.

Os pontos de coletas, foram próximos a algumas plantações de arroz irrigado, onde a maior parte da água captada vinha do rio Branco, e a água de escoamento e lavagem das plantações retornavam ao próprio curso de água, alguns metros a sua jusante.

As amostras foram coletadas e preservadas de acordo com que preconiza a NBR 9898 (ABNT, 1987) e o Guia de coleta e armazenamento de água, elaborado pela Agência Nacional de Águas – ANA e Companhia Ambiental de São Paulo - CETESB (2011), sendo utilizados frascos de borossilicato âmbar com capacidade de 1000 mL, devidamente higienizados. A coleta foi em triplicata em cada ponto descrito na tabela 5, submergindo um Becker de 5 litros a uma profundidade aproximada de 30 cm, em seguida foram preenchidos os frascos de borossilicato de cor âmbar e devidamente lacrados, armazenados com gelo em caixa de isopor e transportados até o Laboratório de Grãos, localizado na Universidade Federal de Roraima, e resfriados e mantidos a uma temperatura de cerca 4 °C até o momento dos trabalhos experimentais. Durante a coleta, foram determinados diretamente do corpo aquático, os parâmetros pH, temperatura da água, condutividade elétrica, turbidez, oxigênio dissolvido..

Ao longo das coletas eram realizadas as tomadas geográficas, com a utilização de um global position system – GPS, demonstrados na tabela 6.

Tabela 6 – Pontos de coleta e suas coordenadas geográficas no rio Branco.

Ponto	Localização	Coordenadas geográficas
1 (a)	Margem direita do rio Branco, 800 metros após a união dos rio Uraricoera e Tacutu.	N 02°55'51,2"/W 60°32'06,9"
2 (b)	Margem esquerda do rio Branco, 800 metros após a união dos rio Uraricoera e Tacutu.	N 02°55'07,5"/W 60°32'03,7"
3 (c)	Margem direita do rio Branco, 300 metros após a foz do Cauamé.	N 02°50'30,3"/W 60°38'41,2"
4 (d)	Margem esquerda do rio Branco, 300 metros após a foz do lavoura de arroz irrigado.	N 02°48'28,1"/W 60°40'12,9"
5 (e)	Margem esquerda do rio Branco, 300 metros após lavoura de arroz irrigado.	N 02°46'35,1"/W 60°40'17,7"
6 (f)	Estação de tratamento de água de Boa Vista.	N 02°49'34,8"/W 60°39'34,6"

3.3 Equipamentos e materiais.

Os equipamentos, materiais utilizados são listados a seguir com suas respectivas especificações.

- Cromatógrafo a líquido marca SHIMADZU, com bombas modelo LC – 20 AT, injetor (SIL – 10 ADvp); coluna Hypersil ODS (0,46 mm ID x 25 cm); autosampler SIL- 20 A; forno CTO – 20 A; sistema CBM -20 A; PDA: SPD-M 20A; faixa de 350 a 450 nm;
- Sistema de purificação de água MS 1000 versão 3.0 (resistividade de 0,1 μ S);
- SPE (extração em fase sólida);
- Medidor Multiparâmetros Portátil para qualidade da água - Específico para análise ambiental - Modelo HI 9828;
- Seringas para SPE (YALE) de 3 mL e microsseringas de 10 μ L (HAMILTON e THERMO);
- Filtro de seringa (filtros sintéticos) Vertipure & Verti Clean 25 milímetro x 0,2 μ m (VERTICAL);
- Balança analítica (SHIMADZU), modelo (AX 200);
- Micropipetadores automáticos com capacidade variável;
- Pipeta graduada 5 mL;
- Máscaras e Luvas descartáveis e de nitrila (KALIPSO);
- *Vials* de 1mL;
- Funil de Bücher e de vidro;
- Balões volumétricos de: 1 e 50 mL;
- Béqueres de: 50, 250, 500, 1000 mL;
- Dessecador;
- Rotaevaporador (TECHNAL TE – 211);

3.4 Reagentes e soluções

Todas as soluções e eluentes foram preparadas com reagentes de grau analítico cromatográfico.

- ACN (acetonitrila) grau HPLC (SIGMA-ALDRICH e CROMOLINE);
- Água ultrapura (resistividade de 18,3 μS), Sistema Milli-Q;
- Metanol grau HPLC (SIGMA-ALDRICH);
- Hexano grau HPLC (SIGMA-ALDRICH);
- Acetona grau HPLC (VETEC);
- Diclorometano grau HPLC (SIGMA-ALDRICH e CROMOLINE);
- Extra neutro (MERCK);
- Padrões de Carbamate Pesticides Mixture (EPA/RESTEK);
- Sulfato de sódio anidro;
- Soluções padrões de carbaril, carbofurano e tiodicarb a 100 ppm;
- Solução de ácido sulfúrico a 1%.

3.5 Limpezas das vidrarias

Todos os materiais utilizados neste trabalho foram previamente aferidos e limpos, deixando-os imersos durante um período de aproximadamente 12 horas em solução aquosa a 2% (m/v) de detergente extra neutro. O enxague foi realizado com água deionizada com condutividade de 0,1 S, acetona grau CLAE, marca VETEC e, posteriormente, os materiais foram secos. Após limpas, as vidrarias foram acondicionadas em uma bandeja de PVC e cobertas com papel alumínio até o momento de sua utilização como apresentado pela NBR 9898 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987).

3.6 Solução padrão

Todas as soluções - padrão foram preparadas com solventes grau analítico e/ou água ultra pura de baixa condutância ($<1,0 \mu\text{Scm}^{-1}$).

As soluções padrão de trabalho, contendo todos os compostos foram feitas a partir de padrões de misturas de pesticidas de carbamatos, contendo onze analitos (Aldicarbe, Aldicarbe sulfona, Aldicarbe sulfoxide, Carbaril, Carbofurano, 3-Hidroxicarbofurano, Metiocarbe, Metomil, 1-Nafitol, Oxamil e Propoxur) preparadas diluindo as soluções padrão em solução

com acetonitrila e ou água, em concentrações desejadas. Sendo discriminadas de acordo com, procedência, identidade, concentração, estabilidade, data de preparação, prazo de validade, temperatura de armazenamento e solvente utilizado na diluição.

A quantificação dos pesticidas depende do uso de padrões especificados de alta pureza (ao redor de 99,9%), acompanhados de certificados de procedência (LEBRE, 2000). Os padrões de pesticidas utilizados para análise em CLAE foram diluídos em solventes orgânicos de grau analítico, de modo a obter soluções estoque, intermediária e de trabalho.

3.7 Pré-tratamento das amostras, extração líquido-sólido dos pesticidas em águas superficiais.

As amostras de água superficial foram filtradas primeiramente em membrana de 0,47 μm para retirar a maior parte dos sólidos em suspensão, pois o rio Branco possui em sua composição grande quantidade de matéria orgânica, e em seguida, foram filtradas novamente com membranas de celulose de 0,45 μm , para eliminar o restante das partículas, que podem influenciar, causando interferência nos resultados analíticos.

O pH das amostras foi medido e mantido em 3, adicionando 1,5 mL de H_2SO_4 em um volume de 1.000 mL de amostra, para se manter a constituição dos pesticidas, sem sua degradação. E por fim, todas as amostras foram submetidas à extração (ELS), a temperatura ambiente.

Para os estudos de recuperação dos compostos na ELS, foram preparadas amostras de água superficial contendo os compostos carbaril e metomil em solução padrão disponível. Sendo previamente tamponadas com 1,5 mL de solução tampão, pH 3 e 100 μL de solução padrão intermediária de concentração 1,0 mg L^{-1} . A recuperação seguiu exatamente todas as etapas e procedimentos realizados com as amostras ambientais, justamente para se aferir o quão confiáveis foram os procedimentos analíticos.

As etapas envolvidas no processo consistem nos seguintes procedimentos: as colunas foram condicionadas com 3 mL acetonitrila e 3 mL de água, para ativação dos sítios e eliminação de impurezas. Em seguida, 1.000 mL da amostra tamponada a pH 3 foi extraída a um fluxo de 5,0 a 6,0 mL min.^{-1} . Antes da etapa da secura da coluna, foi adicionado 3 mL de água a vácuo, para eliminação de interferentes.

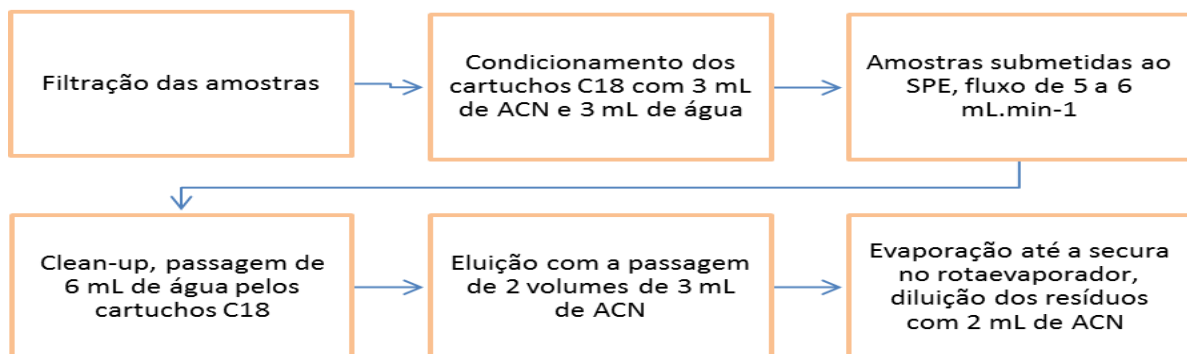
Os compostos foram eluídos da coluna adicionando-se dois volumes de três mL do solvente acetonitrila. Em seguida o solvente com os analitos foi colocado em um balão volumétrico e levado a um evaporador rotativo e evaporado até a sua completa secura. Depois foi diluído o resíduo com 1,5 mL da solução de acetonitrila. Com pesetas de Pasteur, foram preenchidos os vials de volume 1,5 mL, para em seguida, dar prosseguimento ao processo de separação, onde se injeta apenas, 50 μ L da solução com os analitos a serem analisados no sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE.

O processo de extração foi realizado no laboratório de grãos da Universidade Federal de Roraima com os equipamentos observados na figura 9 e seu esquema de trabalho, figura 10.

Figura 9 – Equipamentos utilizados no pré-tratamento das amostras – Laboratório de Grãos da UFRR.



Figura 10 – Esquema do pré-tratamento das amostras, procedimento para extração *líquido-sólido dos pesticidas em águas superficiais – ELS*.



A ELS foi escolhida para o pré-tratamento das amostras, pois apresenta algumas vantagens em relação às demais técnicas de extração, dentre estas; utiliza os mesmos materiais que preenchem as colunas de cromatografia líquida; consome menos solventes orgânicos; reduz o manuseio e volume da amostra, além de apresentar rapidez e especificidade para extração dos compostos pesticidas (LEBRE, 2000).

3.8 Análise dos pesticidas em água no sistema de CLAE-UV/VIS

Para a separação dos pesticidas, primeiro preparou-se quatro amostras contendo resíduos de pesticidas grau analítico para se estabelecer uma curva analítica com uma mistura de 11 carbamatos EPA 531.1, em 1 mL, nas concentrações de 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 mg L⁻¹. Esse método é proposto pela Environmental Protection Agency, determina carbamatos e carbamoiloxímicos em águas por injeção direta (SANTOS, 2013).

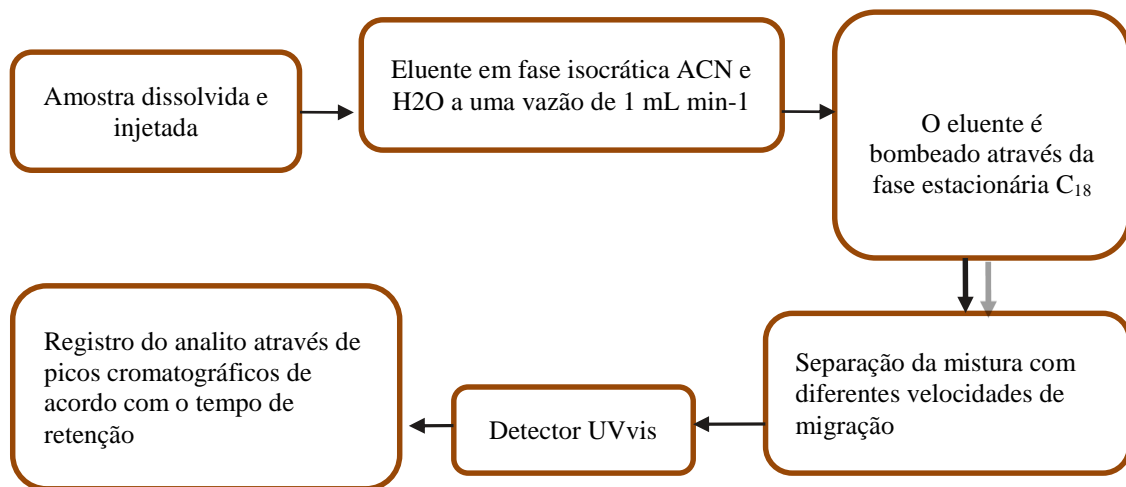
Foi utilizado a coluna C₁₈ (150 mm x 4,6 mm ID 5µm) para separação dos compostos e o comprimento de onda para suas detecções, em 220 nm; na fase móvel utilizou-se solvente acetonitrila e água na proporção 52:48, fluxo de 1 mL min⁻¹. em uma corrida de 30 min. Os vials de 1,5 mL contendo as amostras pré-concentradas foram analisados no CLAE em triplicata, injetando 50 µL. O equipamento utilizado é observado na figura 11.

Figura 11 – Cromatógrafo a líquido utilizado nas pesquisas - PRONAT/ UFRR.



A técnica de CLAE acoplada com detector espectrofotométrico UV/vis para a análise dos pesticidas foi escolhida por sua seletividade, permitindo uma separação eficiente dos compostos; rapidez, simplicidade; boa sensibilidade e baixo custo (LEBRE, 2000). Os procedimentos estão esquematizados na figura 12.

Figura 12 – Análise dos pesticidas em água no sistema de CLAE-UV/VIS



3.9 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).

Foi calculado LD e LQ através de um a solução padrão contendo todos os compostos do mix 531.1 EPA, numa concentração de 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 mgL⁻¹. As amostras foram injetadas em triplicata no sistema cromatográfico, nas condições estabelecidas, previamente, obtendo uma média das áreas dos sinais e seus respectivos desvio padrão, relativo a concentração dos analitos, em seguida submetidos a equações para se chegar ao valor dos limites de detecção e quantificação.

O limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito detectada na amostra, porém não quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. Recomenda-se que o LD seja de 2 a 3 vezes superior ao ruído da linha de base (INMETRO, 2003).

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito detectável com nível de precisão e veracidade, utilizando um procedimento experimental (INMETRO, 2003).

Equações 1 e 2 - limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) respectivamente.

$$LD = \frac{3s}{m} \quad LQ = \frac{10s}{m}$$

LD = limite de detecção, LQ = limite de quantificação, s = desvio padrão e m = coeficiente angular.

3.10 Adição e recuperação

Uma quantidade conhecida do analito foi adicionada a uma porção da amostra para verificar a presença de erros sistemáticos, 85 µg de carbaril e 75 µg de metomil, em seguida realizou-se todos os procedimentos a que as amostras foram submetidas, com filtração, extração em fase sólida de 1.000 mL, rota-evaporação e em seguida analisada no CLAE-UV/VIS, foram feitos os cálculos utilizando-se a equação da figura 15. Valor aceito entre 80 e 120 % para a recuperação dos analitos.

O ensaio de recuperação constitui o método mais utilizado para validação de processos analíticos, ela está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação a quantidade real presente na amostra. A exatidão é expressa como erro sistemático percentual, inerente ao processo na amostra.

Calcula-se a quantidade percentual recuperada pelo processo usando a fórmula expressa na equação 3.

Equação 3 - Recuperação da amostra

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\text{valor obtido} - \text{valor real}}{\text{valor real}} \times 100$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Assim como em estudos realizados no monitoramento de águas superficiais em regiões orizícolas do sul do país por Silva et al. (2009), todas as amostras de águas superficiais coletadas no rio Branco bruta e tratada, apresentaram ao menos um agrotóxico em nível detectável, sendo que as análises do período de inverno apresentaram maior quantidades e variedades de pesticidas, observados na Tabela 7. Do padrão utilizado, com 11 mix de pesticidas carbamatos, foram detectados apenas seis, entre eles o Aldicarbe sulfona, Carbofurano, Carbaril, Hidroxicarbofurano, metomil e nafitol.

Tabela 7 – Concentrações médias em mg L⁻¹ de agrotóxicos carbamatos em águas superficiais bruta e tratada do rio Branco em amostras coletadas no período seco e no chuvoso.

Agrotóxico	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Ponto 6	
	V	I	V	I	V	I	V	I	V	I	V	I
Aldicarbe sulfona	1,1	Nd	1,5	Nd	0,9	2,2	2,26	5,5	1,1	3,9	1,5	9,10
Carbofurano	Nd	Nd	nd	3,8	nd	nd	nd	9,6	nd	nd	nd	nd
Carbaril	2,1	1,4	nd	1,4	nd	2,0	nd	1,7	nd	10,5	nd	1,0
Hidroxicarbofuran	0,16	Nd	0,24	Nd	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Metomil	Nd	10,0	nd	10,4	nd	6,8	4,78	12,3	nd	6,5	nd	3,2
Nafitol	Nd	Nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	10,1	nd	nd

nd – não detectado pelo método, (V) verão e (I) inverno.

O que pode explicar a ausência de moléculas de agrotóxicos nas amostras de água, em alguns pontos durante o verão, pode estar relacionado a áreas menos declivosas e mais distantes dos pontos de coleta. Para Bortoluzzi et al. (2007), a distribuição espacial das lavouras e a abundância de mata ciliar nas margens de um manancial, também pode explicar essa ausência. Como observado por Grutzmacher et al. (2008), em seus estudos, que a partir de 28 dias após a sua aplicação, não se detectou a presença de resíduos de herbicidas na água, explicando porque alguns agrotóxicos tenham sido encontrados nas primeiras coletas e não serem mais encontrados nas demais coletas.

Entre os pesticidas estudados, o aldicarbe sulfona apareceu em um frequência de 91,66% das amostras (Tabela 8). Armas et al. (2007), também verificaram resultados semelhantes só que estudando os agrotóxicos atrazina, ametrina, simazina, glifosato e clomazona, observaram ainda que e os níveis mais elevados desses produtos químicos em

amostras de água coletadas, foi nos meses que coincidia com o período inicial de chuvas, mas não necessariamente com o período de maior aplicação (ARMAS et al., 2007). As máximas concentrações dos compostos estudados, correspondem a época da drenagem da água das lavouras, Andrade et al. (2011).

Tabela 8 – Frequência dos agrotóxicos carbamatos nos dois períodos de coletas de águas bruta e tratada do rio Branco e suas concentrações máximas detectadas.

Agrotóxico	-----Frequência %-----			Concentração máxima – mg L ⁻¹	
	Verão	Inverno	Total	Verão	Inverno
Aldicarbe sulfona	100	66	83	2,26	9,10
Carbofurano	0	32	16	nd	9,68
Carbaril	16	100	58	2,18	10,50
Hidroxicarbofurano	66	0	33	0,24	Nd
Metomil	16	100	58	4,78	12,32
Nafitol	0	16	8	nd	10,15

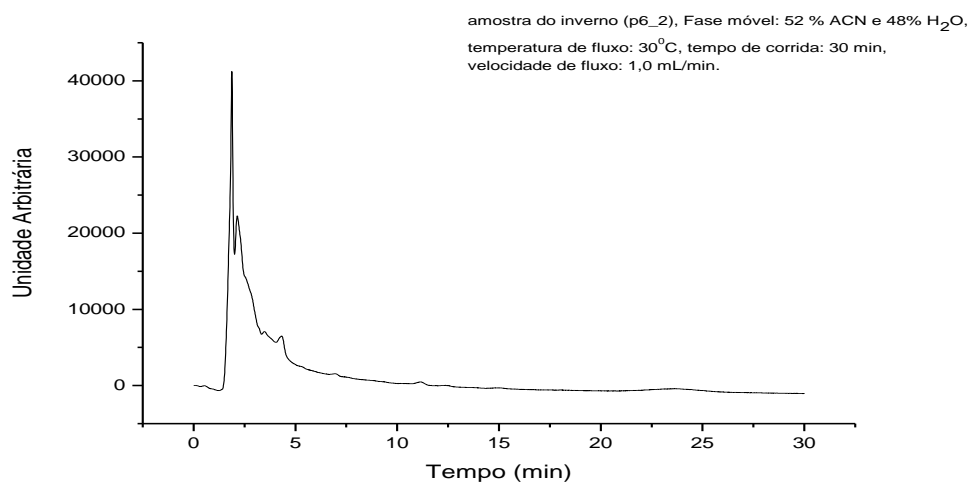
nd – não detectado pelo método

A frequência do agrotóxico metomil no verão foi de 16% (tabela 8), sua concentração, foi em média de 4,78 mg L⁻¹ no ponto de coleta número 4, localizado a aproximadamente 800 metros a montante da captação de água, nesse período o rio estava com o nível baixo, a coleta foi feita na zona urbana, em local com muitas casas próximas, que talvez tenham influenciado nos resultados, inseticidas podem ter sido utilizados pelos moradores daquela área.

A concentração do aldicarbe sulfona detectada durante os dois períodos são bastante preocupantes, pois em relação à legislação brasileira, mostra valores acima de seu limite máximo em água potável que é de 10 µg L⁻¹, Moreira et al. (2012), destacam que mesmo se a maioria das amostras coletadas tivessem apresentado concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente, não se poderia excluir a possibilidade de que algumas destas substâncias, principalmente aquelas com capacidade de serem bioacumuladas ou as com propriedades mutagênicas e teratogênicas, estivessem causando impactos sobre a qualidade do ambiente, da biota local e, em último caso, a saúde humana. Ademais, cabe ressaltar que existem outras legislações em vigor muito mais restritivas que a brasileira, como é o caso da União Europeia.

Outro fato é que a concentração de produtos aumenta nos rios em períodos de seca. O mesmo agrotóxico apareceu em 100% das coletas do inverno, atingindo sua concentração máxima nesse período, coincidindo com o início dos plantios de soja, apresentando uma concentração máxima de $12,32 \text{ mg L}^{-1}$ – cromatograma na figura 13. Esse pesticida vem sendo usado em lavouras de soja para controle de insetos.

Figura 13 – Cromatograma do ponto 6 (inverno), mostrando a alta concentração de metomil.



Todas as concentrações estão milhares de vezes acima dos padrões de potabilidade proposto pela CEE - Comunidade Econômica Européia, que estabelece o limite máximo de concentração admissível (LMC) de $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para um agrotóxico e $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de todos os agrotóxicos (EC, 1998). Silva et al. (2009), em seus estudos, encontraram concentrações de pesticidas acima do LMC, durante todos os períodos de cultivo do arroz, sendo a drenagem das lavouras o principal motivo.

Os resultados obtidos demonstram que utilização dos produtos agrotóxicos, pelos agricultores, em sua maioria, não segue critérios técnicos referentes a aplicação, sem atentar para os possíveis danos ao meio ambiente. Ribas e Matsumura (2009), ressaltam, em seu trabalho sobre a química dos agrotóxicos em relação a saúde humana e o meio ambiente, a diversidade e complexidade dos impactos provocados pelo uso de agentes químicos, principalmente quando se trata da utilização ilícita de pesticidas altamente tóxicos proibidos. Por isso, é necessário que haja conscientização dos produtores rurais a praticarem o manejo de

forma que reduzam a quantidade de pesticidas, como também, os impactos provocados, sejam minimizados.

O hidroxicarbofurano apareceu nos pontos 1,2 e 3 em concentrações de 0,16 mg L⁻¹; 0,24 mg L⁻¹ e 0,20 mg L⁻¹, respectivamente, durante o verão, esses locais são próximos a lavouras de arroz irrigados, ele é um metabólito do carbofurano, esse agrotóxico é aplicado em solos, nas culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo (BRASIL, 2009), como foi detectado em baixas concentrações, em relação aos demais agrotóxicos estudados, pode ter ocorrido grande degradação pesticida primário, já durante o inverno ocorreu o contrário, sendo detectado elevada concentração do agrotóxico primário e não do seu metabólito, demonstrando que o carbofurano tinha entrado em contato com o rio a pouco tempo.

Outro fator importante para se considerar em relação ao carbofurano e seus metabólitos, é a ocorrência em relação a sua alta solubilidade em água e ao seu baixo coeficiente de adsorção ao solo, possibilitando grande potencial de transporte, dissolvido em água e assim contaminar os mananciais hídricos superficiais. Segundo Silva et al. (2009), sua meia-vida em água é extremamente dependente do pH, e sua taxa de hidrólise aumenta na medida em que aumenta o pH do meio, fator comum em solos inundados.

Armas et al. (2007), observaram em seus trabalhos, que persistência e particionamento das moléculas de agrotóxicos no meio aquático são amplamente dependentes da temperatura, do pH, do potencial redox e da quantidade de colóides e de íons (condutividade elétrica) no meio aquoso. Estes parâmetros também refletem as condições a que os organismos aquáticos estão expostos e são determinantes para sua atividade fisiológica e comportamento. A faixa de pH observada nesse estudo pode ser considerada normal, em concordância com o padrão de qualidade da Resolução CONAMA 357/05, com exceção do ponto 3c (inverno), não sendo evidenciado um padrão espacial de ocorrência.

A tabela 9 apresenta valores de pH muito próximos de 7, para todos os pontos estudados, tanto no verão como no inverno, o que pode ter ajudado na degradação do carbofurano em seu metabólito hidroxicarbofurano, em poucos dias, corroborando para a sua ausência em amostras do período de poucas chuvas. Já no inverno, com aumento das precipitações, foi possível o

arraste do agrotóxico durante o período de sua aplicação, possibilitando sua presença quase que imediata no rio Branco e demais pontos próximos as lavouras.

Tabela 9 – Pontos de coleta e parâmetros físico-químicos da água do rio Branco.

Ponto	-----Verão-----			-----Inverno-----		
	pH	OD	Temperatura	pH	OD	Temperatura
1(a)	6,77	4,02	28,64	7,77	3,95	26,66
2(b)	6,03	3,86	28,37	6,65	3,77	27,94
3(c)	7,03	4,88	29,61	5,78	4,05	28,29
4(d)	6,21	4,13	29,51	6,42	3,89	28,10
5(e)	7,09	5,53	29,50	6,48	3,58	28,02
6(f)	6,41	5,16	29,71	6,51	5,57	27,08

pH – potencial hidrogeniônico, OD – oxigênio dissolvido.

Utilizando padrões disponíveis no laboratório de Grãos da UFRR (metomil e carbaril), e repetindo todos os processos envolvidos na coleta e análise das águas do rio Branco bruta e tratada, só que em água da Estação de Tratamento – ETA, foi obtido resultados em que os valores de recuperação podem ser considerados satisfatórios (Tabela 11).

Cavaliere et al. (2012), em seus trabalhos de recuperação, concluíram que a matriz tem um efeito negligenciável sobre o método executado por eles, quando os valores de recuperação para agrotóxicos carbamatos ficam entre 80 e 120%. Mozaz, Alda e Barceló (2004), também obtiveram resultados satisfatórios com recuperações entre 91 e 100%, exceto para um de seus compostos que ficou em 119%, bem próximo do limite de 120%.

Tabela 10 - Médias de recuperação, de agrotóxicos carbamatos, para a análise de água tratada, coletada na estação de tratamento de Boa Vista.

Composto	Recuperação %
Metomil	80
Carbaril	105

O limite de detecção do carbofurano entre os pesticidas estudados foi o menor 0,0271 μgL^{-1} e o metomil apresentou um maior LD, que foi de 0,0998 μgL^{-1} , o mesmo se repetiu para o limite de quantificação sendo 0,0903 para o carbofurano e de 0,3328 μgL^{-1} para o metomil, como demonstra a tabela 10.

Goulart et al. (2010), encontraram os limites de detecção para o aldicarbe, carbofurano e carbaril em 10 μgL^{-1} , 10 μgL^{-1} e 5 μgL^{-1} , respectivamente e o limite de quantificação de 33 μgL^{-1} , 33 μgL^{-1} e 17 μgL^{-1} para os mesmos pesticidas utilizando CLAE com detector UV-VIS, vale salientar que o método empregado por eles visava a análise forense, com pouca utilização de solventes. O pré-tratamento foi feito em extração líquido-líquido e atingiram seus objetivos.

Já Santos (2013), desenvolvendo um método para detecção de pesticidas em tomates produzidos em Roraima, obteve LD e LQ para carbofurano de (0,017 μgL^{-1} ; 0,053 μgL^{-1}) respectivamente e para o metomil de (0,016 μgL^{-1} ; 0,050 μgL^{-1}). Embora o método tenha sido aplicado em alimentos, pode-se fazer uma relação com esse trabalho, pois o CLAE para os dois estudos, foi utilizado em condições muito próximas, diferindo em grande parte no pré tratamento.

Tabela 11 – Limite de detecção e de quantificação dos compostos estudados.

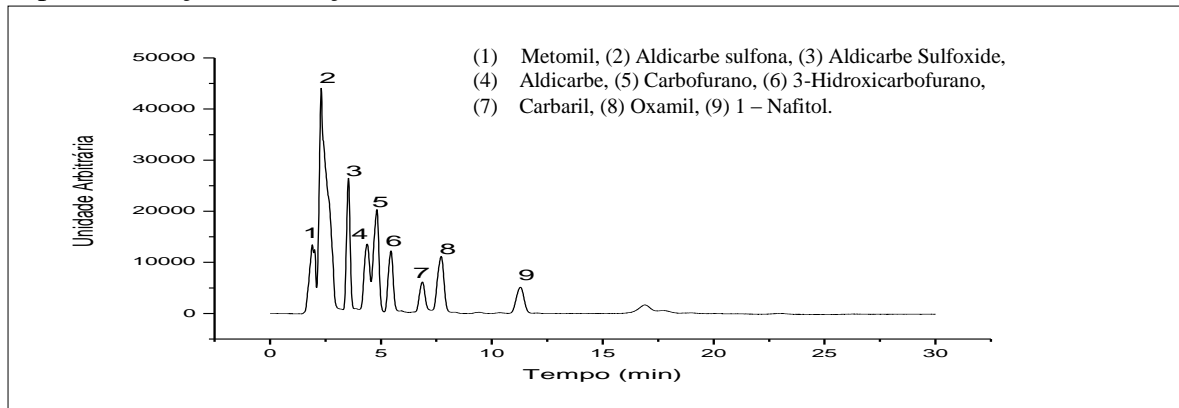
Agrotóxico	LD μgL^{-1}	LQ μgL^{-1}
Metomil	0,0998	0,3328
Aldicarbe sulfona	0,0509	0,1699
Aldicarbe sulfoxide	0,0581	0,1936
Hidrocarbofurano	0,0864	0,2880
Carbaril	0,0771	0,2571
Nafitol	0,0873	0,2913
Metiocarbe	0,0896	0,2988

LD = Limite de detecção, LQ = Limite de quantificação, μgL^{-1} = Micrograma por Litro
Os LD e LQ dos pesticidas Aldicarbe, Oxamil e Propuxor não puderam ser calculados de forma confiável.

Sob as condições cromatográficas estabelecidas pelo método aplicado, os tempos de retenção (Rt) dos agrotóxicos carbamatos mostraram uma boa separação, que em minutos foram: metomil 1,895, aldicarbe sulfona 2,304, aldicarbe sulfoxide 2,487, aldicarbe 3,152, carbofurano 4,807, 3-hidroxi-carbofurano 5,441, carbaril 5,899, oxamil 6,860 e 1-naphthol

11,705, observados na figura 14. Os demais picos do metiodicarbe e propoxur não foram considerados e estão com Rt acima de 15 minutos.

Figura 14 – Identificação dos compostos carbamatos no cromatograma de acordo com seu tempo de retenção em relação a sua absorbância.



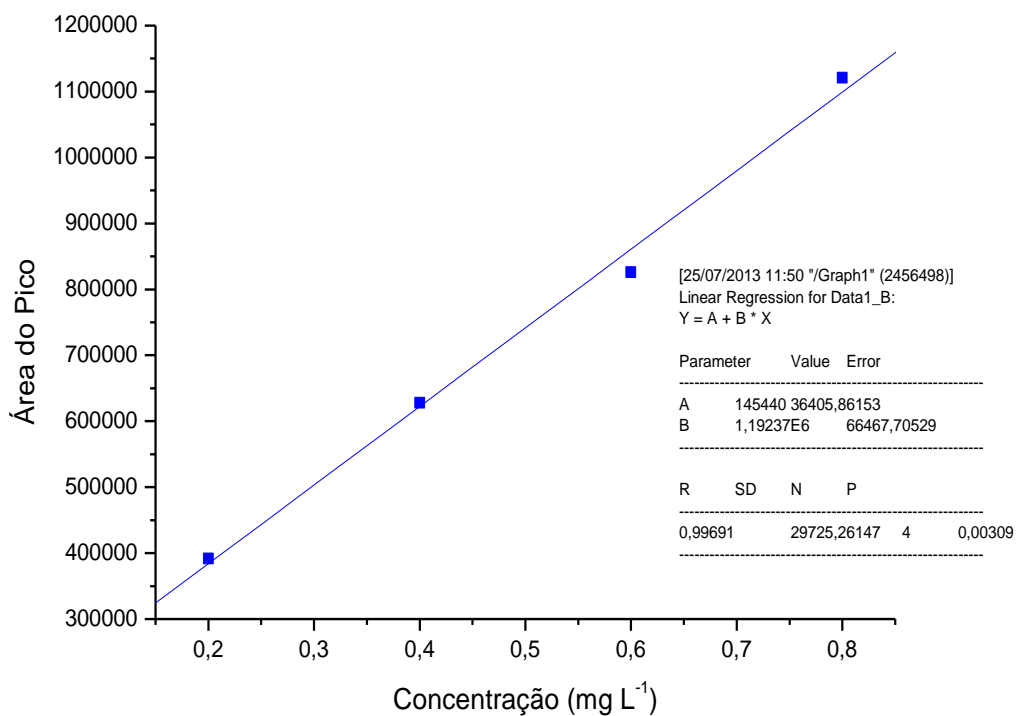
A linearidade também foi boa para todos os compostos com coeficientes de correlação sempre maior do que 0,99 sobre as concentrações estudadas. Os resíduos pesticidas foram calculados diretamente a partir das curvas de calibração onde os resultados foram: metomil ($r^2 = 0,9930$), aldicarbe sulfona ($r^2 = 0,9969$), aldicarbe sulfoxide ($r^2 = 0,9956$), aldicarbe ($r^2 = 0,9943$), carbofurano ($r^2 = 0,9985$), hidroxi-carbofurano ($r^2 = 0,9966$), oxamil ($r^2 = 0,9956$), carbaril ($r^2 = 0,9956$) e nafitol ($r^2 = 0,9956$) com padrão analítico externo e massas de amostra e obtida a partir de injeções de 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 mg L⁻¹ de cada composto no sistema cromatográfico.

Em relação à água tratada, as coletas realizadas nos dois períodos, apresentaram resíduos de agrotóxicos acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira (Portaria MS 2.914/2011). Os compostos metomil, carbaril e aldicarbe sulfona apresentaram valores de 32 mg L⁻¹, 1,0 mg L⁻¹ e 9,1 mg L⁻¹ (tabela 7), respectivamente durante o inverno, no verão apenas o metomil apresentou quantidades detectáveis, o que causa preocupação, pelo fato dessas substâncias produzirem efeitos no sistema colinérgico de animais, inclusive no homem. Griza et al. (2008), encontraram um alto nível de inibidores da acetilcolinesterase na amostra coletada de uma fonte de água mineral, no município de Rondinha – RS, a presença das substâncias pode ser resultado da contaminação de cursos de água pelo lençol freático que alimenta a fonte. Os resultados observados no rio indicam que existe uma relação entre a poluição da água por

agrotóxicos em áreas com práticas agrícola e sua aplicação sazonal (MOZAZ; ALDA; BARCELÓ, 2004).

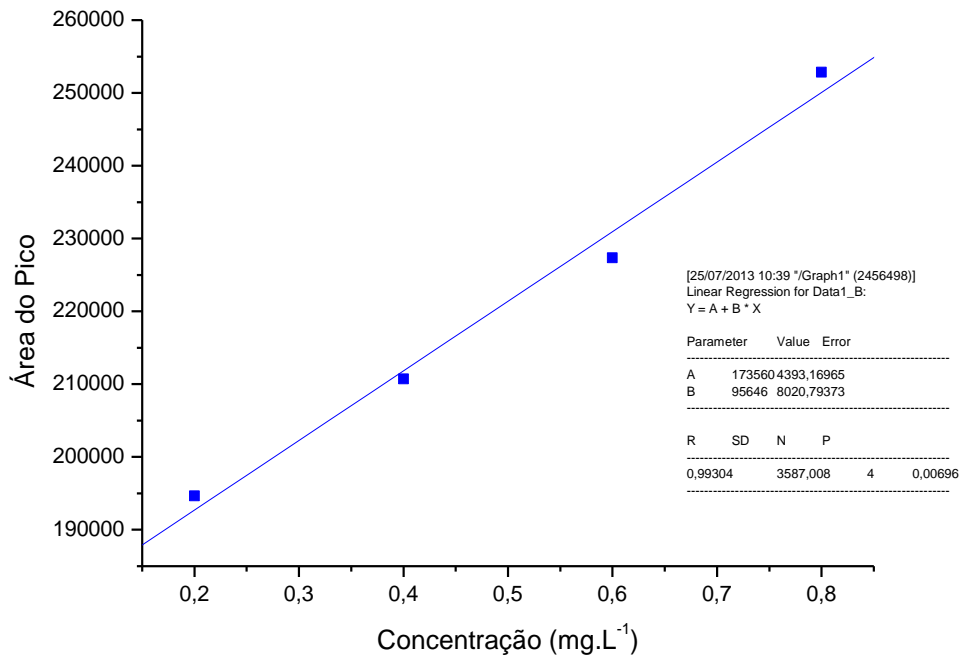
Mozaz, Alda e Barceló (2004), em estudos de Monitoramento de estrógenos, pesticidas e bisfenol em águas naturais e em água potável, utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida, tiveram bons resultados para linearidade com $r^2 > 0,99$. He et al. (2009), encontraram $r^2 > 0,99$ utilizando extração líquido-líquido, seguido CLAE em amostras de águas superficiais para determinação de agrotóxicos organofosforados. As figuras 15 e 16 mostram as curvas de calibração dos agrotóxicos Aldicarbe sulfona e metomil.

Figura 15 – Curva de calibração do pesticida aldicarbe sulfona.



Aldicarbe Sulfona

Figura 16 – Curvas de calibração do pesticida metomil.



Metomil

Os resultados demonstram que os processos convencionais de tratamento de água não são suficientes para remover eficientemente resíduos de agrotóxicos, de forma à atingir o padrão de potabilidade europeu e evitar os riscos à saúde humana. Nesse caso, segundo Armas et al. (2007), são necessárias a adoção de técnicas mais eficientes, como adsorção em carvão ativado granulado após filtração em areia, osmose reversa ou nanofiltração, o que reverte em acréscimo no custo de tratamento. Para Grutzmacher et al. (2008), agrotóxicos utilizados em plantações de arroz irrigado são persistentes no ambiente e podem chegar a mananciais de água e possivelmente afetar a população humana que a utiliza. Já que a presença de resíduos em amostras de água dá-se basicamente em uma fração dissolvida e/ou adsorvida aos coloides em suspensão, sendo a tendência de particionamento um aspecto determinado pelas propriedades físico-químicas das moléculas em estudo, bem como dos coloides e do solvente (ARMAS et al., 2007).

No que se refere à proteção da vida aquática, pouca informação está disponível para dar suporte à tomada de decisão através de valores padrões de qualidade. Alguns tipos de agrotóxicos, ao permanecerem no ambiente ou atingirem o meio aquático, oferecem riscos para

espécies animais por sua toxicidade e possibilidade de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. Efeitos ecotoxicológicos e toxicológicos a longo prazo são pouco conhecidos, devido, em parte, ao fato de que os agrotóxicos pertencem a famílias de substâncias de estruturas químicas muito diferentes, o que dificulta a generalização dos efeitos, inclusive para pesticidas de um mesmo grupo químico, levando à necessidade de considerar cada caso particularmente (MILHOME et al., 2009).

Podemos considerar a recomendação de aplicação do metomil pelo fabricante, que é de 3 a 8 vezes durante o ciclo e o tipo de cultivo, orientado por sua ficha técnica, a quantidade a ser aplicada é de três litros por hectare, mas o mal uso de suas recomendações específicas, faz com seja aplicado além do necessário. Segundo Bortoluzzi et al. (2007), os inseticidas e os herbicidas, que tendem a ser usados com maior intensidade e frequência, serão os de maior probabilidade de detecção em monitoramentos em águas superficiais, isso pode ser um indicativo das grandes concentrações desses compostos na tabela 10.

Possivelmente, as áreas e os mananciais próximos as lavouras estão contaminadas por agrotóxicos e estão impactando negativamente a biota desses ambientes. Moreira et al. (2012), em estudos sobre contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso mostraram que as atividades agrícolas, estavam afetando o ambiente das áreas do entorno e próximas às zonas de plantio, nomeadamente as águas superficiais (incluindo as de consumo humano) e a água das chuvas. Foram detectados resíduos de agrotóxicos usados na produção agrícola em amostras de águas de poços artesianos, rios, córregos e água de chuva. Da mesma forma pode estar acontecendo em Boa Vista, precisando aumentar a área de estudo sobre a ação dos compostos pesticidas no meio ambiente local. Para Griza et al. (2008), devido ao contato entre os sistemas hídricos, qualquer contaminação em um determinado sistema pode resultar em uma contaminação distante das áreas em que foram originalmente aplicados.

Os dados obtidos, demonstram como o uso indiscriminado dos pesticidas é frequente em lavouras próximas a cidade de Boa Vista, e essa relação pode-se estender aos demais municípios do Estado, o que acaba afetando diretamente a água consumida pela população. Santos (2013), destaca em suas pesquisas feitas em tomates consumidos, também em Boa Vista, que as quantidades estão níveis preocupantes para a saúde humana. Para Armas et al. (2007), a

legislação, brasileira apenas define padrões individuais para agrotóxicos, determinados a partir da abordagem toxicológica para definição de diretrizes de qualidade de água potável da OMS. Desta forma, ela permite a ocorrência de 22 moléculas em uma mesma amostra de água desde que seus níveis individuais não sejam atingidos. Isto propiciaria a presença de uma carga de até 1 mg L^{-1} de agrotóxicos nas águas distribuídas à população, além de levar em conta um pequeno número de moléculas, frente a nossa realidade.

5 CONCLUSÕES

O uso de agrotóxicos carbamatos nas lavouras localizadas na bacia do rio Branco estão contaminando o principal manancial hídrico de Boa Vista, pois durante períodos distintos do ano foram detectados resíduos de agrotóxicos em águas brutas e tratadas. Essa contaminação atinge o corpo hídrico diretamente, afetando de forma não mensurável a biota aquática, atinge também a água distribuída e consumida pela população em geral. As quantidades de compostos agrotóxicos apresentaram-se elevadas de acordo com a legislação vigente (BRASIL, 2011), demonstrando que seu uso não está sendo realizado de acordo com as recomendações especificadas pelos fabricantes.

A estação de tratamento de água não apresentou eficácia para a remoção dos resíduos de pesticidas em águas naturais, necessitando de adequações em seus processos de tratamento.

O pré-tratamento das amostras foi essencial para a confiabilidade e qualidade das separações analíticas. A cromatografia líquida é uma técnica muito eficiente e rápida na determinação de analitos em quantidades extremamente reduzidas em matrizes aquosas.

Sugestões para trabalhos futuros

- Realização de uma análise de risco ambiental causado pelo grupos de agrotóxicos utilizados na bacia do rio Branco;
- Realização de um monitoramento por um período superior a dois anos em relação a qualidade da água distribuída a população;
- Realização de um estudo epidemiológico em relação a doenças que afetam trabalhadores rurais em função do uso inadequado de agrotóxicos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C. et al. Novas perspectivas na preparação de amostras cromatográficas. **Sociedade Portuguesa de Química**, Lisboa, n. 95, p. 69-77, 2013. Disponível em: <http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_095_069_09.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2013.
- ALMEIDA, T. N. **Contaminação por agrotóxicos carbamatos e organofosforados em água para consumo humano de Dourados, MS, 2008 a 2009**. 2010. 111p. Dissertação (Mestrado Profissional em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública, Instituto Oswaldo Cruz, Campina Grande, 2010.
- AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDD (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental - uma revisão. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6, p. 995-1002, nov./dez. 2002.
- ANDRADE, A. S. et al. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas em municípios do Alto Parnaíba – MG. **Química Nova**, Viçosa, v. 34, n. 7, p. 1129-1135, abr. 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n7/v34n7a05.pdf>>. Acesso em: 02 jul. 2013.
- ARIAS, A. R. L. et al. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. **Ciencia e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 61-725, jan./mar. 2007.
- ARMAS, E. D. et al. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, ago. 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987. 22 p.
- AZEVEDO, E. B. Poluição vs. Tratamento de água: duas faces da mesma moeda. **Química Nova na Escola**, n. 10, p. 21-25, out. 1999. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc10/quimsoc.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 2013.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.
- BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 135-140, mar./abr. 2001.
- BARBOSA, R. I. Distribuição das Chuvas em Roraima. In: Barbosa, R. I.; Ferreira, E. J. G.; Castellón, E. G. (Orgs.). **Homem, Ambiente e Ecologia no Estado de Roraima**. Manaus: INPA, 1997. p. 325-335.

BORTOLUZZI, E. C. et al. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural Wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1872-1876, out. 2007.

BRAIBANTE, M. E. F., ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. **Química Nova na Escola**, Santa Maria-RS, v. 34, n. 1, p. 10-15, fev. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria n. 10**, de 08 de março de 1985. Registro de substâncias tóxicas a animais e plantas no Brasil. Disponível em: <www.abcexpurgo.com.br/principal/legislacoes.asp?id=311>. Acesso em: abr. 2013.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho 1989. **Lei dos agrotóxicos**. Disponível em: <www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm>. Acesso em: abr. 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Departamento Técnico-Normativo. Divisão de Meio Ambiente e Ecologia Humana. Organização Pan-Americana da Saúde, **Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos** - Brasília, Organização Pan-Americana da Saúde, Representação no Brasil, 1997. Disponível em: <www.opas.org.br/sistema/arquivos/livro2.pdf>. Acesso em: 07 maio 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº. 518, de 25 de março de 2004. Aprova a norma de qualidade da água para consumo humano. Disponível em: <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>>. Acesso em 07 maio 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Manual de procedimentos de vigilância em saúde ambiental relacionada a qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 284 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Toxicologia: Monografias de Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos>>. Acesso em: 28 jul. 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Agência de Informação EMBRAPA**, Agrotóxicos no Brasil. 2011. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_40_210200792814.html> Acesso em: 20 abr. 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Agência de Informação EMBRAPA**, Projeções de Agronegócios no Brasil. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/Projecoes%20do%20Agronegocio%20Brasil%202011-20012%20a%202021-2022%20\(2\)\(1\).pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/Projecoes%20do%20Agronegocio%20Brasil%202011-20012%20a%202021-2022%20(2)(1).pdf)>. Acesso em 27 abr. 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Comitê de Ética. **Segurança Química: Agrotóxicos.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: 28 abr. 2013.

CALDAS, S. S. et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjos de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, set. 2011.

CARDOSO, L. V. **Otimização e validação de método empregando SPE e LC-APCI-MS/MS, para determinação de fármacos em água de superfície e de abastecimento público.** 2011. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) - Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande, 2011.

CASTRO, J. S. M.; CONFALONIERI, U. Uso de agrotóxicos no Município de Cachoeiras de Macacu (RJ). **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 473-482, abr./jun. 2005.

CAVALIERI, B. et al. A solidphase microextraction gas chromatographic approach combined with triple quadrupole mass spectrometry for the assay of carbamate pesticides in water samples. **Journal of Chromatography**, Arcavacata di Rende, v. 1257, p. 149-157, set. 2012.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras – água, sedimentos, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.** São Paulo: CETESBE, 2011. 326 p.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Safras: Séries Históricas. 2012. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=>>. Acesso em: 27 abr. 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Resolução n. 430, de maio de 2011. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 maio 2011.

CORRÊA, J. C. R.; SALGADO, H. R. N. Atividade inseticida das plantas e aplicações: revisão. **Revista Brasileira de Plantas Medicináveis**, Botucatu, v. 13, n. 4, p. 500-506, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-05722011000400016&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 23 abr. 2013.

COSTA, A. G. F. Efeito da Intensidade do Vento, da Pressão e de Pontas de Pulverização na Deriva de Aplicações de Herbicidas em Pré-emergência. **Planta Daninha**, Viçosa – MG, v. 25, n. 1, p. 203-210, jan./mar. 2007.

CUNHA, J. P. A. R. Espectro de gotas de bicos de pulverização hidráulicos de jato plano e de jato cônico vazio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 10, p. 977-985, out. 2004.

DORES, E. F. G. C.; FREIRE, E. M. D. C. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. **Química Nova**, Mato Grosso, v. 24, n. 1, p. 27-36, out./nov. 2001.

DORES, F. G. C. et al. Multiresidue determination of herbicides in environmental waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-CG-NPD. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 17, n. 5, p. 866-873, set./out. 2006.

EC - EUROPEAN COMMUNITY. **Council Directive 98/83/ EC of 1998**: on the quality of water intended for human consumption. Official Journal, n. 330, p. 32-54, dez. 1998.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Bacia hidrográfica do rio Branco/RR**: Estudos de inventário hidrelétrico 2010. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/MeioAmbiente/Documents/Bacia%20Rio%20Branco/9%20-%20Inventario%20Hidreletrico%20Branco%20-%20-%20Diagnostico%20Socioambiental%20-%20Parte%201.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Sistemas de Produção Agronômicos**: Uso de Agrotóxicos. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pimenta/PimenteiradoReino/paginas/uso.htm>>. Acesso em: 07 maio de 2012.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Pesticides Programs**: Types of Pesticides, 2013. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm>>. Acesso em: 23 maio 2013.

FARIAS, L. R. **Investigação de traços de pesticidas em águas superficiais do rio Branco e no efluente de uma rizicultura irrigada no Estado de Roraima**. 2011. 62p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2011.

FLAVA, L. et al. Pesticides and their metabolites in selected Italian groundwater and surface water used for drinking. **Annali dell’Istituto Superiore di Sanità**. Roma, v. 46, n. 3, p. 309-316, 2010. Disponível em: <http://scielosp.org/scielo.php?script=sci_arttex&pid=S0021-25712010000300015&lang=pt>. Acesso em: 10 abr. 2012.

FILIZZOLA, H. F. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, maio, 2002.

GONÇALVES, C. Falta de água de qualidade mata uma criança a cada 15 segundos no mundo, revela Unicef. **Empresa Brasil de Comunicação (EBC)**, 2003. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/noticia/2013-03-22/falta-de-agua-de-qualidade-mata-uma-crianca-cada-15-segundos-no-mundo-revela-unicef>>. Acesso em: 09 set. 2013.

GOULART, S. M. Optimization and validation of liquid–liquid extraction with low temperature partitioning for determination of carbamates in water. **Analítica Chimica Acta**, Viçosa, v. 647, p. 41-47, abr. /maio 2010.

GRASSI, M. T. Águas do Planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Paraná, Edição especial, p. 31-40, maio, 2001.

GRIZA, F. T. et al. Avaliação da contaminação por organofosforados em águas superficiais no município de Rondinha – Rio Grande do Sul. **Química Nova**, Porto Alegre, v. 31, n. 7, p. 1631-1635, set. 2008.

GRUTZMACHER, D. D. et al. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 12, n. 6, p. 632–637, nov./dec. 2008.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 868 p.

HE, L et al. Ionic liquidbased dispersive liquid–liquid microextraction followed highperformance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water sample. **Analítica Chimica Acta**, China, v. 655, P. 52–59, out. 2009.

IBAMA, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Indicadores. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**: Publicação Completa, mar. 2013. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default_publicacao_completa.shtm>. Acesso em: maio 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA. **DOQ-CGCRE-008**: Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Rio de Janeiro, 2007. 24 p.

KUSSUMI, T. A. **Desenvolvimento de Método Multirresíduo para determinação de pesticidas benzimidazóis. Carbamatos e triazinas em milho por Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas em Tandem e sua certificação**. 2007. 150 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

LARINI, L. **Toxicologia**. 3. ed. São Paulo: Manole, 1997. 301 p.

LEBRE, D. T. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de herbicidas e inseticidas em águas superficiais utilizando extração líquido-sólido e cromatografia líquida de alta eficiência**. 2000. 140p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

LIMA, A. C. S. et al. Diagnóstico fitossanitário e de práticas associadas ao uso de agrotóxicos nas hortas em ambiente protegido em Boa Vista – Roraima. **Revista Agro@mbiente [On-line]**,

v. 5, n. 2, p. 124-133, maio/ago. 2011. Disponível em: <ufrr.br/revista/index.php/agroambiente/article/viewFile/482/579>. Acesso em: 2 maio 2012.

LUCCHESI, G. **Agrotóxicos construção da legislação**. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados: Centro de Documentação e Informação. Coordenação de Biblioteca: Consultoria Legislativa. Set. 2005, 10 p. Disponível em: <<http://bd.camara.gov.br>>. acesso em: 10 abr. 2012.

MAIA, B; CUNHA, J. P. A. R. Computer program for distance learning of pesticide application technology. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Uberlândia, v. 83, n. 4, p. 1413-1420, out. 2011.

MARQUES, M. N.; COTRIM, M. B.; PIRES, M. A. F. Avaliação do Impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental pertencentes a Bacia Hidrográfica de Ribeira de Iguapé, São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1171-1178, jun./jul. 2007.

MARTINI, L. F. D. et al. Transporte de agrotóxico em lavoura de arroz irrigado sob três manejos de irrigação. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 30, n. 4, p. 799-808, out./dez. 2012.

MAXIMINIANO, A. A. et al. Utilização de drogas veterinárias, agrotóxicos e afins em ambientes hídricos: demandas, regulamentação e considerações sobre riscos à saúde humana e ambiental. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 483-491, jan./abr. 2005.

MERTEN, G. H; MIRELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Agroecologia e desenvolvimento sustentável**, Porto Alegre, v. 3, n. 4, p. 33-38, out./dez. 2002.

MILHOME, M. A. L. et al. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Fortaleza, v. 14, n. 3, p. 363-372, jul./set. 2009.

MORACCI, L. F. S. **Resíduos de agrotóxicos em lodo de estação de tratamento de água: validação de metodologia analítica utilizando cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas em TANDEM (LC-MS/MS)**. 2008. 122p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MOREIRA, J. C. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 6. P. 1557-1568, jun. 2012.

MOZAZ, S. R.; ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Barcelona, n. 1045, p. 85-92, jul. 2004.

NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p 334/342, jan./mar. 2009.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE – OMS. **Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente Saudável**. Disponível em: <http://www.searo.who.int/en/Section23/Section1000_15448.htm>. Acesso em: 13 fev. 2012.

PERES, F.; MOREIRA, J. C. Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um pólo agrícola do estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, p. 612-621, 2007.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUBOIS, G. S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. In: PERES, F.; MOREIRA, J. C. (Orgs.). **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, Saúde e Ambiente**. Rio de Janeiro: Fundação Osvaldo Cruz, 2003. p. 21-42.

PINTO, G. M. F.; PINTO, J. F.; FILHO, R. M. Avaliação de contaminação ambiental causada por poluentes orgânicos persistentes utilizando simulação computacional. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 565-568, maio/jun. 2007.

PRIMEL, E, S. et al. Pollution of water by herbicides used in the irrigated rice cultivation in the central area of Rio Grande do Sul state, Brazil: theoretical prediction and monitoring. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 605-609, jul./ago. 2005.

QUEIRÓS, S. C. N. **Determinação multirresíduos de pesticidas em água por cromatografia líquida de alta eficiência com ênfase em detecção por espectrometria de massas e novos sorventes para extração em fase sólida**. 2001. 153p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2001.

REBELO, F. M. et al. Intoxicação por agrotóxicos no Distrito Federal, Brasil, de 2004 a 2007 - análise da notificação ao Centro de Informação e Assistência Toxicológica. **Ciência e saúde coletiva** [online], vol.16, n.8, p. 3493-3502. 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-81232011000900017&script=sci_arttext>. Acesso em: 18 fev. 2012.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A químicas dos agrotóxicos: Impacto sobre a saúde e o meio ambiente. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 149-158, jul./dez. 2009.

RISSATO, S. R. et al. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 739-743, jun./jul. 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução a Química Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Bookman, 2009. 256 p.

SANDER, C. et al. Levantamento hidrológico do igarapé Carrapato, Boa Vista, RR: Dados preliminares. **Revista ACTA Geográfica**, v. 2, n. 3, p. 119-129, jan./jun. 2008.

SANTOS, V. B. **Desenvolvimento e validação de método multi-resíduos de pesticidas em tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) in natura, utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE**. 2013. 165p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2013.

SILVA, D. R. O. et al. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 9, p. 2383-2389, dez. 2009.

SOARES, W. L.; PORTO, M. F. Atividade agrícola e externalidade ambiental: uma análise a partir do uso de agrotóxicos no cerrado brasileiro. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 131-143, jan./mar. 2007.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 999 p.

TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. **Instituto Biológico**, São Paulo, v. 64, n.2, p. 135-142, jul./dez. 2002.

VEIGA, M. M. et al. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 11, p. 2391-2399, nov. 2006.

WAICHMAN, A. V. A problemática do uso de agrotóxicos no Brasil: a necessidade de construção de uma visão compartilhada por todos os atores sociais. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, v. 37, n. 125, p. jan./jun. 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking - water quality**. 3. ed. Geneva: World Health Organization, 2006. 515 p. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Programa Internacional de Segurança Química: Critérios para Saúde Ambiental**, 1986. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc64.htm#SubSectionNumber:4.1.2>>. Acesso em 15 jul. 2103.